

Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique

Spécialité : Physique

par

Jennifer UBRIG

pour obtenir le titre de docteur de l'Ecole Polytechnique

Sujet :

**Encapsulation de dispositifs sensibles à l'atmosphère
par des dépôts couches minces élaborés par PECVD**

Soutenue le 28 novembre 2007 devant le jury composé de :

M. Jean-Marcel Rax	Président
Mme Ana Lacoste	Rapporteur
M. Yvan Segui	Rapporteur
M. Jacques Pelletier	Examineur
M. Nicolas Gherardi	Examineur
M. Steve Martin	Examineur
M. Jean-Eric Bourée	Directeur de thèse
M. Fabio Palumbo	Examineur

Remerciements

Je souhaite tout d'abord exprimer mes remerciements à Steve Martin, qui m'a apporté aide et soutien tout au long de ces trois années. Merci d'avoir suivi de près mes travaux et merci pour nos discussions (pas toujours productives) sur les phénomènes d'interfaces.

Je remercie mon directeur de thèse, Jean-Eric Bourée, pour sa présence et le soutien qu'il a apporté durant toute ma thèse.

Je remercie également les professeurs Anna Lacoste et Yvan Segui d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie le professeur Jean-Marcel Rax d'avoir assuré la présidence de mon jury et Jacques Pelletier, Nicolas Gherardi et Fabio Palumbo pour y avoir pris part.

Ce travail a été réalisé dans les deux laboratoires des composants solaires (LCS) et des composants hybrides (LCH) du CEA. Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux chefs de ces deux laboratoires, Jean-Paul Garandet et Frédéric Gaillard, pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes.

J'adresse mes remerciements à l'équipe « PV organiques » du LCS pour m'avoir permis de réaliser mon rêve en encapsulant (enfin !!) de vrais dispositifs. Je tiens particulièrement à remercier Stéphane Cros pour les mesures de perméation qu'il a pu faire et pour les manip RBS à Saclay, Rémi De Bettignies pour m'avoir fourni en cellules et m'avoir beaucoup éclairé sur les cellules solaires (on se recroisera peut être au fin fond de la Mongolie la prochaine fois !!), Bruno Rémiat pour ses encouragements et Muriel Firon qui m'a beaucoup apporté durant ma première année de thèse.

Je souhaite également remercier toute l'équipe « μ bat » du LCH : Raphaël Salot, Steve Martin, Stéphane Bancel pour ses « bon, on n'a pas tellement de recul ! », Nicolas Dunoyer, Sophie Tintignac (pour toutes nos discussions scientifiques ou pas, les soirées, repas et bouteilles de vin blanc qu'on a vidé et encore désolée pour les quelques fois où je t'ai donné des coups à la capoeira...), Sami Oukassi, Viet-Phong Phan, Lucie Jodin pour ses mesures AFM et Laurent Figuière pour chaque fois où je lui ai fait faire du parylène à l'autre bout du centre... Toujours au LCH, je remercie vivement Pascal Faucherand pour m'avoir appris les arcanes de la Noémie. Je remercie par la même occasion Noémie de ne pas m'avoir lâché (enfin presque !!) pendant ses trois années.

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble des personnes que j'ai croisé et qui ont rendu ces années agréables. Et plus particulièrement Emmanuel Damery (encore des ragots...), Antoine Latour (ancien membre du COSLCH®), Mathias Borella (pour son aide souvent précieuse), Céline Mouchet, Romain Jamard, Christelle Navone (pour toutes nos discussions pas forcément sur le boulot...), Jeremie Salomon (pour la bonne humeur au café du matin), Guillaume Savelli (pour sa grande participation au COSLCH® et sa gestion des coupes du monde !), Jessica Thery et à tous ceux que j'ai oublié.

Un grand merci avec mention spécial pour mes parents et mon frère qui me soutiennent depuis 25 ans... et surtout merci à Lionel, sans qui rien n'aurait été possible, merci pour nos discussions animées (toujours en fin de soirée?!!) sur le pourquoi du comment de ma thèse, merci pour tous les repas que tu m'as fait durant la fin de rédaction et tout simplement merci d'être là.

Introduction	1
Chapitre 1 Bibliographie	3
I . Propriétés.....	3
I.1 Propriétés intrinsèques au matériau encapsulant	3
I.2 Contraintes liées aux dispositifs.....	4
I.2.1 Cellules solaires et OLEDs	4
I.2.2 Microbatteries au lithium.....	5
I.3 Epaisseur critique d'un matériau	6
I.4 Phénomène de perméation par les défauts	7
II . Méthodes d'encapsulation	9
II.1 Méthodes existantes.....	10
II.1.1 Cellules solaires et OLEDs.....	10
II.1.2 Microbatteries au lithium.....	14
II.2 Encapsulation par couches minces déposées par PEVCD.....	15
II.2.1 Systèmes monocouches	15
II.2.1.a SiO_x	15
II.2.1.b SiN_x	16
II.2.1.c SiCN, SiCH et a-CH	16
II.2.2 Systèmes multicouches.....	17
III . Conclusion	18
Références	19
 Chapitre 2 Méthodes expérimentales : Techniques de dépôt et Méthodes de mesure de la perméation.....	 23
I . Réacteur plasma.....	23
I.1 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma	24
I.2 Description du réacteur	25
I.2.1 Enceinte de dépôt	25
I.2.2 Systèmes d'excitation	25
I.2.2.a Excitation radiofréquence	25
I.2.2.b Excitation basse fréquence.....	26
I.2.3 Système d'alimentation en gaz	26
I.2.4 Système de régulation des gaz et de pompage.....	28
I.2.5 Boîte à gants.....	28
I.3 Conditions opératoires	28
II . Mesures de perméation.....	29
II.1 Rappel de la théorie de diffusion à travers une couche mince	29
II.2 Grandeurs caractéristiques.....	31
II.2.1 Mesure de flux de perméation J.....	31
II.2.2 Mesure du coefficient de diffusion D	31
II.2.3 Unités.....	32
II.2.4 Appareillage.....	33
II.2.5 Préparation des échantillons	35
III . Test lithium	36
III.1 Théorie	36
III.2 Dispositif expérimental	37
IV . Dégradation du lithium	38

IV.1 Principe des mesures RBS	38
IV.2 Dispositif expérimental	40
IV.3 Protocole expérimental	41
IV.4 Contribution relative de l'oxygène et de la vapeur d'eau	42
IV.4.1 Contribution de l'oxygène	42
IV.4.1.a Essai à 25°C	42
IV.4.1.b Essai à 85°C	43
IV.4.2 Contribution en H ₂ O	45
IV.5 Conclusion	46
V . Mesure d'une valeur de perméation par le « test lithium ».....	46
V.1 Méthodes	46
V.2 Calcul d'erreur.....	47
V.2.1 Erreur de mesure	47
V.2.2 Erreur sur l'état initial des plots	48
V.3 Comparaison entre vieillissement à l'air libre et en enceinte climatique.....	50
V.3.1 Matériau SiO _x	50
V.3.2 Matériau SiN _x	50
VI . Conclusion	51
Références	52
 Chapitre 3 Etude des matériaux en monocouche.....	 55
 I . Etude du comportement de l'oxyde de silicium (SiO_x).....	 56
I.1 Cas de la silice thermique	56
I.2 Matériau SiO _x déposé en radiofréquence.....	57
I.2.1 Spectre IR de référence et liaisons hydroxyles	57
I.2.2 Etude du vieillissement	59
I.3 Matériau SiO _x déposé en basse fréquence	62
I.3.1 Spectre IR de référence	62
I.3.2 Etude du vieillissement	62
I.3.3 Effet du vieillissement sur le phénomène de perméation	63
I.4 Mesures XPS.....	65
I.5 Conclusion	67
II . Etude du comportement du nitrure de silicium (SiN_x)	67
II.1 Matériau SiN _x déposé en radiofréquence	68
II.1.1 Spectre IR de référence.....	68
II.1.2 Etude du vieillissement.....	69
II.2 Matériau SiN _x déposé en basse fréquence	70
II.2.1 Spectre IR de référence.....	70
II.2.2 Etude du vieillissement.....	71
II.3 Evolution du spectre IR en température	72
II.4 Conclusion	73
III . Etude de la couche de planarisation	73
III.1 Etude du carbone hydrogéné	74
III.2 Etude du parylène (PPX).....	76
III.3 Comparaison des courbes de reprise en masse en fonction de la couche de planarisation	78
IV . Etude des contraintes.....	79
IV.1 Etude de la contrainte pour SiO _x	79
IV.1.1 SiO _x déposé en RF	79

IV.1.1.a Evolution en fonction de la puissance	79
IV.1.1.b Evolution en fonction du temps	80
IV.1.2 SiO _x déposé en BF	81
IV.1.2.a Evolution en fonction de l'épaisseur du film	81
IV.1.2.b Evolution en fonction de différents paramètres de dépôt	82
IV.1.2.c Evolution en fonction du temps pour différentes épaisseurs.....	85
IV.1.3 Comparaison entre SiO _x déposé en RF et en BF	86
IV.2 Evolution de la contrainte pour SiN _x en fonction du temps.....	86
IV.3 Conclusion	87
V . Résultats d'encapsulation	88
V.1 Résultats sur SiO _x	88
V.1.1 Comparaison SiO _x déposé en RF et en BF.....	88
V.1.2 Effet de l'épaisseur	89
V.2 Résultats sur SiN _x	91
V.3 Comparaison des propriétés barrières des matériaux	92
VI . Conclusion	93
Références	95

Chapitre 4 Etude du système d'encapsulation multicouche 97

I . Effet d'un multicouche	97
I.1 Etude des propriétés d'encapsulation d'un multicouche SiO _x	97
I.1.1 Effet d'un traitement de surface.....	97
I.1.2 Choix du gaz de traitement	99
I.1.3 Optimisation du traitement de surface	100
I.2 Etude du multicouche SiN _x	102
I.3 Etude des propriétés d'encapsulation d'un multicouche SiO _x /(SiOC, SiN _x , SiCN). 102	
I.4 Conclusion	104
II . Caractérisation du traitement argon.....	104
II.1 Etude de la contrainte dans un multicouche SiO _x	104
II.2 Effet de l'état de surface	105
II.2.1 Mesures AFM.....	105
II.2.2 Mesures MEB-FEG	107
II.3 Mesures de densité.....	107
II.4 Mesures infrarouges	109
II.4.1 Mesures IR sur le matériau SiO _x	109
II.4.2 Mesures IR sur le matériau SiN _x	110
II.5 Mesure TOF-SIMS	111
II.6 Conclusion.....	113
III . Etude de l'effet des interfaces sur le phénomène de perméation	114
III.1 Effet du nombre d'interfaces	114
III.2 Etude des propriétés d'encapsulation en fonction de l'épaisseur totale du multicouche	118
III.3 Essais SiO _x /SiN _x	122
III.4 Conclusion.....	124
IV . Conclusion	124

Chapitre 5 Essais d'encapsulation sur dispositifs 127

I . Microbatterie.....	127
I.1 Descriptif du dispositif.....	127
I.1.1 Principe de fonctionnement	127
I.1.2 Les différents constituants d'une microbatterie	128
I.2 Essais d'encapsulation	129
I.3 Résultats	129
I.4 « Solder reflow ».....	130
I.4.1 Procédé « solder reflow »	130
I.4.2 Test sur microbatterie	131
I.5 Conclusion	132
II . Essais sur cellules solaires organiques.....	132
II.1 Description du dispositif.....	132
II.1.1 Principe de fonctionnement	133
II.1.2 Les différents constituants d'une cellule solaire organique.....	133
II.1.3 Propriétés d'une cellule solaire.....	134
II.2 Essais d'encapsulation	135
II.3 Résultats.....	135
II.4 Conclusion	137
III . Conclusion	137

Conclusion..... 139

Annexe 1 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	141
Annexe 2 : Mesures XPS	145
Annexe 3 : Ellipsométrie UV-Visible	149
Annexe 4 : Mesure de contraintes	153
Annexe 5 : Mesure AFM.....	157
Annexe 6 : Imagerie MEB-FEG.....	159
Annexe 7 : Mesure de densité	161
Annexe 8 : Mesure TOF-SIMS	165
Annexe 9 : Récapitulatif des valeurs WVTR et OTR reportées dans la bibliographie.....	167

Introduction

De nombreuses micro-sources d'énergie, ayant des domaines d'application très divers et un fort pouvoir d'innovation, ont été développées ces dernières années. De nouvelles applications ont engendré de nouvelles contraintes sur les dispositifs : par exemple, concernant les micro-accumulateurs au lithium, la nécessité de miniaturiser un micro-accumulateur afin de pouvoir l'implanter dans un circuit intégré pour les besoins de la micro-électronique a généré l'utilisation de couches minces et donc l'utilisation de lithium métal sous forme évaporé, qui est un matériau très réactif à l'atmosphère. De même, des cellules solaires organiques sur substrats souples ont été développées en tant que sources d'énergie renouvelables et respectueuses de l'environnement à bas coût. Les domaines d'application, tels que l'intégration de celles-ci dans des textiles ou dans des applications grandes surfaces (panneaux solaires conformables), ont amené l'utilisation de couches minces. Le caractère sensible de ce dispositif a été accentué par ces nouvelles contraintes.

Ces dispositifs de micro-sources d'énergie, et plus généralement tous les dispositifs sensibles à l'atmosphère, ont besoin d'être recouvert par un système, qui les protègent de la vapeur d'eau et de l'oxygène afin d'éviter le vieillissement prématuré de ceux-ci. Afin de répondre aux contraintes imposées par les dispositifs à encapsuler (transparence, température de dépôt, contrainte, etc...), de nombreuses solutions ont été envisagées. Le système barrière peut être constitué d'une ou plusieurs couches de matériaux, toutefois afin de conserver le caractère micro-source, toutes les solutions doivent être constituées de matériaux en couche mince afin de garder une épaisseur totale maximale inférieure à quelques dizaines de micromètres.

Un cahier des charges a été établi par les fabricants de systèmes sensibles (OLEDs, cellules solaires et micro-accumulateurs au lithium) définissant les niveaux de barrière nécessaires, de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-6} g/m²/j pour le taux de transmission à la vapeur d'eau (Water Vapour Transmission Rate), suivant les applications, et 10^{-3} cm³/m²/j pour le taux de transmission à l'oxygène (Oxygen Transmission Rate). Il s'agit de valeurs très faibles, pour comparaison, le niveau requis pour l'encapsulation alimentaire est d'environ 10 g/m²/j pour le WVTR.

L'objectif de cette thèse est donc de développer un système d'encapsulation performant permettant d'atteindre des niveaux de barrière très faibles. Le premier chapitre décrit l'état de l'art de la compréhension des phénomènes mis en jeu dans la perméation. Il présente la définition de ce qu'est un matériau barrière mais également ses propriétés et les multiples contraintes fonction des dispositifs à protéger. Les phénomènes de perméation sont expliqués aux travers de l'effet de la contrainte intrinsèque d'un matériau sur les performances barrières, ainsi que l'effet de l'épaisseur et des défauts

présents. Une seconde partie concerne un état de l'art des solutions d'encapsulation existantes qui a permis de choisir les matériaux et le mode de dépôt utilisés dans cette thèse.

La mesure de perméation étant une mesure peu répandue et fort complexe, deux méthodes de caractérisation des propriétés barrières ont été mises en place spécialement pour la caractérisation de faibles taux de perméation : le « test lithium » et la mesure de perméation à partir d'un perméamètre à haute sensibilité. Un perméamètre a été conçu au Laboratoire des Composants Solaires (LCS) avec un seuil de détection de l'ordre de 5.10^{-5} g/m²/j pour la vapeur d'eau. Parallèlement, un « test lithium » a été mis en place au Laboratoire des Composants Hybrides (LCH), il s'agit d'une méthode de caractérisation apparentée à un « test calcium », mis à part que la quantification de la dégradation n'est pas optique mais effectuée par mesure de reprise en masse. Ces deux techniques seront décrites dans le second chapitre, ainsi que les mesures RBS réalisées sur le lithium afin de valider le « test Lithium ».

Afin d'obtenir un système d'encapsulation performant, qu'il soit monocouche ou multicouche, une étude préalable des propriétés des matériaux est nécessaire. L'obtention d'un matériau barrière passe par l'étude physico-chimique du matériau, l'étude de sa stabilité (mécanique, thermique et en vieillissement) et de ses contraintes intrinsèques. Le chapitre 3 présente la mise au point de deux matériaux de référence retenus pour leurs propriétés les mieux adaptées pour l'encapsulation.

Les résultats obtenus pour des systèmes monocouches ont donné des performances intéressantes, toutefois ces résultats ne sont pas suffisants. Le chapitre 4 a donc porté sur l'élaboration de multicouches afin de gérer les défauts intrinsèques au matériau et complexifier le chemin de diffusion des molécules de gaz. Deux types d'essais ont été effectués, sur des multicouches d'un même matériau : l'oxyde de silicium (SiO_x) et sur des multicouches intégrant deux matériaux différents. Dans le premier type de multicouche, l'effet d'un post-traitement plasma après chacune des couches a été étudié afin de créer des interfaces franches entre deux couches SiO_x. Ce post-traitement a révélé des phénomènes très intéressants permettant la compréhension des phénomènes d'interfaces dans un système multicouche et l'influence de ceux-ci sur la perméation. Cette étude a également permis de proposer une interprétation de la diffusion des gaz à travers un empilement multicouche.

Enfin la dernière partie correspond aux essais sur dispositifs. Le système multicouche élaboré dans le chapitre 5 permet d'augmenter significativement les durées de vie des micro-accumulateurs au lithium et les cellules solaires organiques.

Chapitre 1.

Bibliographie

I . Propriétés.....	3
I.1 Propriétés intrinsèques au matériau encapsulant	3
I.2 Contraintes liées aux dispositifs.....	4
I.2.1 Cellules solaires et OLEDs	4
I.2.2 Microbatteries au lithium.....	5
I.3 Epaisseur critique d'un matériau	6
I.4 Phénomène de perméation par les défauts	7
II . Méthodes d'encapsulation	9
II.1 Méthodes existantes.....	10
II.1.1 Cellules solaires et OLEDs.....	10
II.1.2 Microbatteries au lithium.....	14
II.2 Encapsulation par couches minces déposées par PEVCD.....	15
II.2.1 Systèmes monocouches	15
II.2.1.a SiO_x	15
II.2.1.b SiN_x	16
II.2.1.c SiCN, SiCH et a-CH	16
II.2.2 Systèmes multicouches.....	17
III . Conclusion	18
Références	19

Chapitre 1 Bibliographie

Les dispositifs de micro-sources d'énergie tels que les microbatteries au lithium, les cellules solaires organiques et plus généralement tous les dispositifs sensibles à l'atmosphère ont besoin d'être recouverts par un système barrière, qui les protègent de la vapeur d'eau et de l'oxygène afin d'éviter un vieillissement prématuré. Afin de répondre aux contraintes imposées par les dispositifs à encapsuler, de nombreuses solutions ont été envisagées. Différents matériaux et de nombreuses méthodes de dépôt ont été testés. Le système barrière peut être constitué d'une ou plusieurs couches de matériaux, toutefois afin de conserver le caractère micro-source, toutes les solutions doivent être constituées de matériaux en couche mince afin de garder une épaisseur maximale inférieure à quelques dizaines de micromètres.

Dans ce chapitre, nous commencerons par définir ce qu'est un matériau barrière, en décrivant ses propriétés, ainsi que les spécifications auxquelles il doit répondre qui sont fonction du dispositif à encapsuler. Nous définirons par la suite l'effet de la contrainte intrinsèque des couches minces sur les performances barrières, ainsi que l'effet important de l'épaisseur des couches. Dans une seconde partie, nous ferons un état de l'art des solutions d'encapsulation existantes suivant le dispositif à protéger et nous parlerons plus en détail des matériaux d'encapsulation obtenus par PECVD.

I. Propriétés

I.1 Propriétés intrinsèques au matériau encapsulant

Un matériau barrière doit répondre à de nombreux critères inhérents à la couche elle-même, et à d'autres nécessaires au bon fonctionnement du système à encapsuler. La couche d'encapsulation doit être dense [Agr96] sans défaut à la surface [Let03], stable thermiquement et dans le temps [Lam98], avec une épaisseur uniforme. Lamendola *et al.* relie clairement les performances de la couche barrière à sa stabilité. S.J.Bull *et al.* ont donné un tableau récapitulatif (fig.1.1) des propriétés importantes et nécessaires pour des matériaux barrières et les interactions entre le matériau et un substrat souple [Bul89].

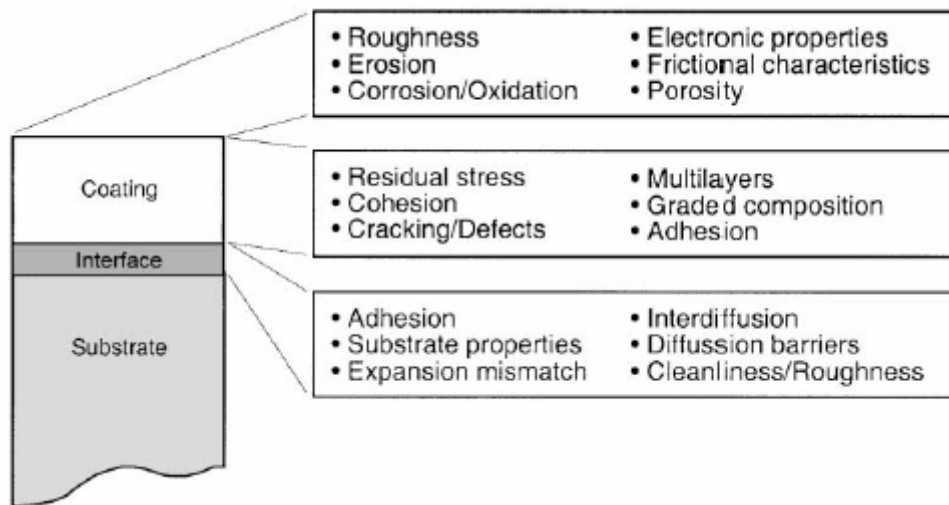


Figure 1.1 : Propriétés importantes pour un matériau barrière [Bul89].

Ce matériau ou système barrière ne doit pas être poreux et il doit avoir une bonne adhésion avec le substrat. L'interface de celui-ci avec le substrat doit être propre et sans rugosité [Bic99, Wan99]. Dans le cas de multicouche, il faut également prendre en compte les différences entre les coefficients de dilatation thermique suivant les matériaux utilisés.

I.2 Contraintes liées aux dispositifs

I.2.1 Cellules solaires et OLEDs

En plus de ces propriétés du matériau lui-même, une couche barrière doit répondre aux exigences des systèmes à encapsuler, dans le cas des cellules solaires organiques ou des OLEDs, le matériau doit être transparent, déposé à basse température ($< 80^\circ\text{C}$) et non contraint (ou faiblement c'est-à-dire environ $< 200\text{ MPa}$). Il doit évidemment être compatible avec les matériaux organiques utilisés, ainsi qu'avec les techniques d'élaboration des dispositifs (par exemple gravure chimique ou physique dans le cas des OLEDs).

La réalisation de dispositifs sur substrat souple engendre des contraintes supplémentaires telles que la flexibilité et la souplesse. La contrainte intrinsèque est un paramètre important, elle peut avoir un impact non négligeable sur les performances du système. En effet, une forte contrainte en tension, supérieure à la force de cohésion entre la couche et le substrat, mène à des fissures, tandis qu'un niveau élevé de contrainte en compression peut engendrer un phénomène de « gondolage » ou d'« enroulement » du substrat [Ott99].

Y.Leterrier donne l'origine de cette contrainte, celle-ci a deux sources : tout d'abord elle peut provenir de la croissance de la couche et du désordre associé, d'autre part, elle peut résulter du gradient de température existant lors du dépôt [Let03]. La première est appelée contrainte intrinsèque et la seconde correspond à la contrainte thermique. La contrainte intrinsèque peut être due, comme dans le cas d'un matériau SiO_x , à un état de désordre associé à la présence de défauts dans le réseau Si-O. Ces

défauts peuvent être de différents types : il peut s'agir de nanopores [Tro97] ou de liaisons pendantes Si-OH. La contrainte peut être compressive ou tensile suivant le mode de dépôt. La contrainte thermique est, quant-à-elle, issue de la chaleur dissipée dans le substrat lors du dépôt. La différence entre les modules élastiques et les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux engendre une contrainte qui augmente lors du refroidissement du système {film + substrat}.

Dans le cas des OLEDs et généralement pour les dispositifs organiques, les flux de perméation requis sont de l'ordre de 1.10^{-6} g/m²/j pour la vapeur d'eau (WVTR¹) et d'environ 1.10^{-3} cm³/m²/j pour l'oxygène (OTR²). Il s'agit d'exigences requises pour l'optoélectronique organique. Ces valeurs ont été estimées par une mesure indirecte et empirique dite « calcium test ». Ce test consiste à déposer une couche de calcium d'épaisseur connue sur un substrat transparent, puis de l'encapsuler par un matériau barrière et de l'exposer à des quantités connues de vapeur d'eau et d'oxygène. En suivant la dégradation du calcium en spectroscopie d'absorption UV-Visible ou par microscopie optique dans le temps, les flux de perméation sont estimés par un calcul empirique [Bur01, Kum02].

I.2.2 Microbatteries au lithium

L'encapsulation de microbatterie au lithium nécessite de déposer le matériau ou le système barrière à basse température (< 180°C, qui est la température de fusion du lithium). Ce système doit être inerte par rapport au lithium. Dans ce cas, la contrainte est un facteur moins critique car le substrat de silicium confère une grande résistance mécanique au composant. Le système d'encapsulation doit pouvoir accommoder les nombreuses variations de volume du système lors des cycles de charge/décharge. En revanche, la transparence n'est pas obligatoire. Les flux de perméation tolérés pour les microbatteries au lithium sont légèrement plus élevés que ceux tolérés par les dispositifs organiques. Le facteur principal de dégradation est la vapeur d'eau, celle-ci réagit plus rapidement avec le lithium que l'oxygène.

Par un rapide calcul, le flux de perméation nécessaire au bon fonctionnement d'une microbatterie sur un temps donné peut être estimé. La valeur WVTR nécessaire est donnée par l'équation suivante.

$$\frac{e \times \mu}{t} \quad \text{Eq 1.1}$$

où e est l'épaisseur de lithium ($3,5.10^{-6}$ m), μ la masse volumique du lithium (530.10^3 g/m³) et t correspond à la durée de vie voulue de la microbatterie (3650 jours). Un flux de perméation de l'ordre de 5.10^{-4} g/m²/j (WVTR) semble donc être suffisant pour assurer une durée de vie correcte de la microbatterie.

¹ WVTR : flux de perméation correspondant à la quantité de vapeur d'eau traversant une couche barrière par unité de surface et de temps (en g/m²/j) (cf. chapitre 2, paragraphe II.2).

² OTR : flux de perméation correspondant à la quantité d'oxygène traversant une couche barrière par unité de surface et de temps (en cm³/m²/j) (cf. chapitre 2, paragraphe II.2).

I.3 Épaisseur critique d'un matériau

Différentes études ont été menées afin de déterminer l'influence de l'épaisseur d'une couche sur ses propriétés barrières [Cha96, DaS98, Wu05]. Ces études ont permis de déterminer l'existence d'une épaisseur critique (E_c) pour chaque matériau. Cette épaisseur critique correspond à l'épaisseur en dessous de laquelle il n'y a pas d'effet barrière et au dessus de laquelle, la perméation diminue rapidement. Au dessus de cette épaisseur, la perméation est rapidement gérée par les défauts et la courbe donnant l'OTR (ou le WVTR) en fonction de l'épaisseur reste constante [Let03]. Au delà d'une certaine épaisseur, l'OTR (ou le WVTR) peut remonter en raison d'un niveau de contrainte trop élevé (fig.1.2) [Let03].

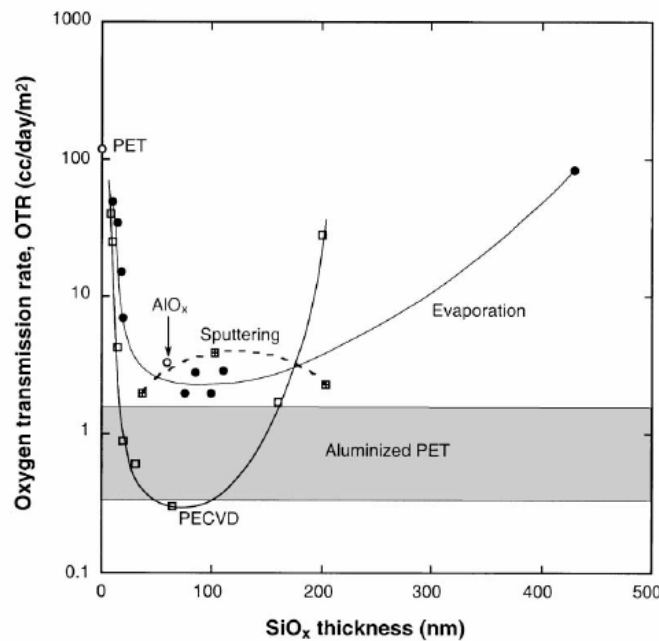


Figure 1.2: OTR d'une couche SiO_x et AlO_x sur PET en fonction de l'épaisseur pour différentes méthodes de dépôt [Let03].

Une représentation schématique des flux de perméation en fonction de l'épaisseur est donnée par la figure 1.3, l'épaisseur critique exacte étant difficile à déterminer, une zone d'épaisseur critique est définie. D'un point de vue physique, pour une épaisseur inférieure à E_c , A.S.da Silva Sobrinho *et al.* ont observé optiquement deux couches SiO_2 et SiN , celles-ci semblent être des couches continues [DaS98]. Par contre, ils ont mis en évidence une corrélation entre l'épaisseur et la densité de défauts. En effet, la densité de défauts change peu pour $E < E_c$ par contre pour $E \approx E_c$, la densité de défauts diminue brutalement puis de manière moins importante pour $E > E_c$ jusqu'à atteindre une valeur minimale [DaS99]. L'épaisseur critique correspond donc à l'épaisseur minimale permettant d'obtenir une couche suffisamment épaisse pour recouvrir les premiers défauts générés par la rugosité du substrat.

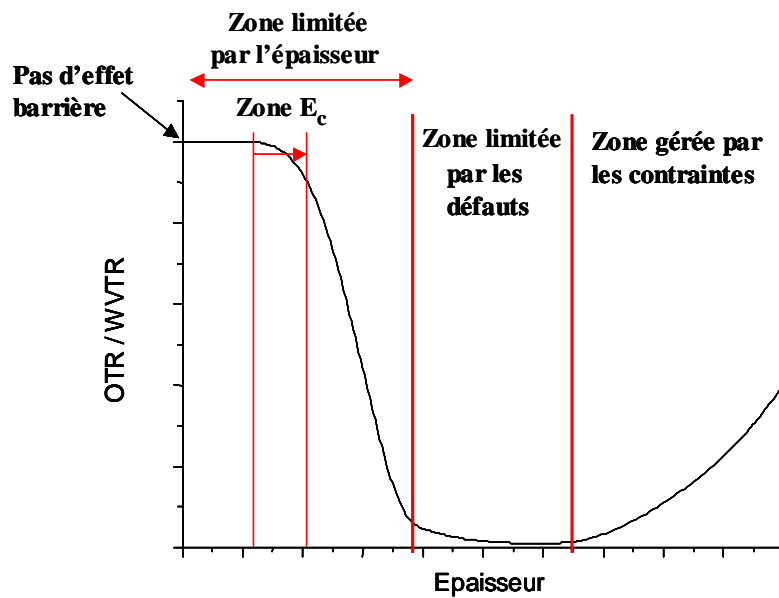


Figure 1.3 : Représentation schématique de la perméation en fonction de l'épaisseur.

I.4 Phénomène de perméation par les défauts

Le dépôt de matériau en volume, tel que la silice, est connu pour être imperméable à de nombreux gaz tels que O_2 , H_2O , Ar, N_2 , Kr et Xe [Cha96]. Son réseau Si-O-Si aux espaces interstitiels étroits est considéré comme totalement imperméable. La perméation à l'oxygène à travers la couche est alors entièrement générée par les défauts présents [Let03]. Un modèle de diffusion des molécules d'oxygène est donné par Y.G.tropsha *et al.* sur la figure 1.4 [Tro97]. La figure A correspond à un schéma de la perméation des molécules d'oxygène à travers un substrat de PET, l'énergie apparente d'activation de la perméation³ (de l'oxygène ici) (ΔE_p) est égale à 29 ± 3 kJ/mol. La figure B correspond au schéma de la perméation de l' O_2 à travers un substrat PET recouvert d'une couche supposée sans défauts, la perméation est largement ralentie par la couche SiO_x , l'énergie libre d'activation est plus importante, entre 80 et 300 kJ/mol. La figure C représente le schéma de perméation à travers un substrat PET recouvert d'une couche imparfaite SiO_x , l'ajout de cette couche n'influence pas ΔE_p . Enfin la dernière figure modélise la perméation à travers un substrat PET recouvert sur ses deux faces par une couche imparfaite SiO_x . Dans ce cas, l'énergie d'activation de la perméation est augmentée à 84 ± 5 kJ/mol, ce qui indique que l'utilisation de deux couches différentes ayant chacune des défauts (D) peut donner des résultats de perméation intéressants et comparables à l'utilisation d'une unique couche parfaite (B).

³ Energie apparente d'activation de la perméation (ΔE_p) : Il s'agit de l'énergie requise pour élever le perméant à un état actif et pour déformer la matrice barrière afin que le perméant puisse bouger dans le nouveau vide créé par cette déformation [Tro97].

Le perméant correspond au flux de gaz traversant une membrane.

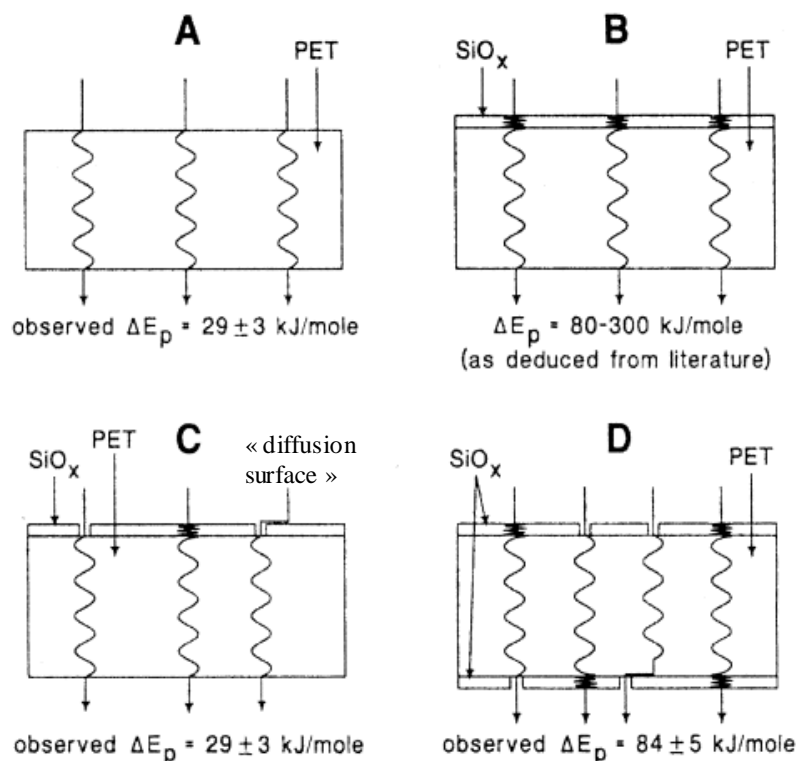


Figure 1.4 : Modèle empirique de diffusion de l'oxygène à travers un substrat polymère (de type PET) recouvert d'une couche de silice [Tro97].

D'après B.M.Henry *et al.* [Hen99], le comportement des molécules d'oxygène contrasterait avec celui des molécules d'eau qui, de par leur nature polaire, réagissent avec la couche d'oxyde.

Quelles que soient la densité et la forme des défauts reportées, l'OTR d'un substrat polymère recouvert d'une couche d'oxyde est typiquement inférieur de deux ordres de grandeurs à celui d'un polymère seul (fig.1.2) [Let03]. Les défauts (taille, densité), et leur influence sur la perméation, ont été principalement étudiés dans le cas d'un dépôt de silice. Les défauts dans une couche sont de deux types: les micro- et les nano-défauts. Les micro-défauts d'une épaisseur d'environ 1 μm , comprenant les micro-fissures et les pinholes (trous d'épingle), sont principalement créés par la rugosité du substrat [Ben95]. Les nano-défauts résultent du non-équilibre de la formation du SiO_x et correspondent aux variations stoechiométriques locales dans le réseau idéal d'une silice [BurB01]. Dans le cas où ceux-ci seraient plus grands que le diamètre d'une molécule d'oxygène et qu'ils traverseraient toute l'épaisseur du dépôt, une quantité importante de défauts nanométriques peut avoir plus d'influence sur la perméation que quelques défauts micrométriques couvrant la même surface [Ros93].

Différents modèles de perméation à travers une couche mince ont été mis au point, notamment par A.S.Da Silva Sobrinho *et al.* [DaS98, DaS99] qui ont montré la corrélation existant entre les défauts et la perméation à travers une couche mince SiO_x . La caractérisation des défauts a été effectuée par gravure plasma, une couche de silice déposée sur PET est gravée dans un plasma d'oxygène, l'oxygène vient graver le PET à travers les défauts de la couche de silice. Des taches noires

apparaissent alors sur la face du PET correspondant aux défauts qui peuvent être quantifiés par observation optique (fig.1.5).

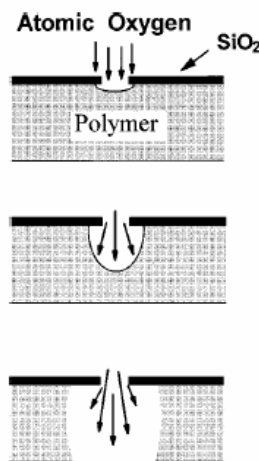


Figure 1.5 : Représentation schématique de l'effet de la gravure par plasma O_2 du PET à travers une couche de SiO_x [DaS98].

Ainsi, ils arrivent à corréler la valeur d'OTR avec la densité de défauts présente dans la couche pour des matériaux SiO_2 et SiN déposés par PECVD. Ces résultats sont comparés à ceux observés dans le cas d'une couche d'aluminium recouvrant le même substrat (PET). L'équipe a montré que, pour un film SiO_x de bonne qualité, les défauts ont en moyenne un diamètre d'environ $1\ \mu m$ et que la plupart des défauts ont un diamètre inférieur à $2\ \mu m$.

Pour les trois auteurs suivants, les techniques d'observation des défauts sont plus conventionnelles (microscopie à force atomique AFM et microscopie électronique à balayage SEM). A.P.Roberts *et al.* [Rob02] et A.Grüniger *et al.* [Gru04] ont également travaillé sur des modèles de perméation, le premier a développé un modèle quantitatif de la perméation à travers un système SiO_x sur polymère, qui prend en compte la taille des défauts. Le second a étudié l'influence des défauts sur la perméation d'un même système mais en comparant différentes géométries d'échantillons (en monocouche et multicouche). Il a pu conclure sur un diamètre moyen des défauts par rapport à l'épaisseur de la couche permettant d'avoir une silice de bonne qualité. Il a également montré qu'une nette augmentation des performances apparaît dans le cas d'un recouvrement du polymère sur ses deux faces. M.Yanaka *et al.* [Yan01] sont arrivés à la même conclusion que A.Grüniger *et al.*, ils ont étudié la corrélation entre défauts et perméation et concluent qu'il vaut mieux un petit nombre de grands défauts qu'un grand nombre de petits défauts.

II. Méthodes d'encapsulation

L'encapsulation de dispositifs actifs répond à un premier cahier des charges commun à tous les dispositifs sensibles à l'atmosphère, puis pour chaque application des contraintes supplémentaires peuvent être ajoutées (cf. I.2).

Il existe donc deux concepts d'encapsulation à l'oxygène et à la vapeur d'eau :

- l'encapsulation monolithique, c'est-à-dire que les étapes de fabrication du dispositif et des matériaux barrières se font en continu. Les matériaux barrières sont des monocouches ou des multicouches déposées directement sur le dispositif ou sur le substrat souple et sur les matériaux organiques actifs
- l'enveloppe, c'est-à-dire que l'étape de fabrication du système barrière est indépendante du procédé d'élaboration du dispositif actif. Le système barrière peut être un polymère ou un multicouche déposé sur un polymère, il est reporté sur le dispositif actif et l'étanchéité est assurée par collage ou par soudure.

Les matériaux barrières en couche mince peuvent être élaborés par voie sèche (plasma) ou par voie humide (sol-gel). Les principales familles de matériaux envisagés sont :

- les matériaux diélectriques inorganiques et organiques tels que SiO_x , SiN_x , SiOC , SiCN , a-CH , SiCH , SiO_xN_y ,...) [Roc05, Wu05, Kal02, Lee06],
- les matériaux polymères (parylène, EVA, polyimides...) [Jeo02, Yam01, Mad05],
- les matériaux métalliques (Ti, Cu, Al,...) dans le cas de systèmes n'impliquant pas une obligation de transparence [Hen99]
- ou encore des matériaux de type céramique tel que l'alumine (Al_2O_3) [Erl01, Hen99].

La mise au point de ces matériaux peut être effectuée par diverses méthodes de dépôts en couche mince : dépôt en phase vapeur (PVD), dépôt en phase chimique (CVD), par voie sol-gel, par évaporation, etc... Lors d'un dépôt par CVD, différents procédés peuvent convenir de la CVD assistée par plasma (PECVD), à partir d'organométalliques (MOCVD), assistée par laser, à la pression atmosphérique ou par filament chaud (Cat-CVD).

II.1 Méthodes existantes

Dans le cas de dispositifs organiques, les solutions d'encapsulation valables pour l'un sont généralement applicables à d'autre dispositif. Quelques spécifications en fonction du processus d'élaboration peuvent écarter certaines solutions. Comme décrit précédent (cf. I.2.1), l'intégration de dispositifs actifs sur substrat souple pose quelques contraintes supplémentaires sur le système d'encapsulation. Ces contraintes rendent parfois les solutions obtenues sur dispositifs non organiques difficilement transférables aux dispositifs organiques.

II.1.1 Cellules solaires et OLEDs

Les premières études de protection remontent aux années 1970 et viennent principalement de l'industrie alimentaire et pharmaceutique. Dans ces cas, la protection est assurée par des couches minces métalliques (type Al) ou des empilements réalisés par laminage de couches de polymère (type

polyéthylène), d'aluminium et de carton pour la société Tetra Pak par exemple. Pour des raisons marketing, l'industrie alimentaire a travaillé, depuis une quinzaine d'années, sur des solutions d'emballage transparent. Les couches minces d'aluminium ont été remplacées par des couches minces d'oxyde transparent tel que l'alumine ou des matériaux de type SiO_x et SiN_x . Le premier concept d'encapsulation pour un dispositif organique consiste à protéger un dispositif, élaboré sur un substrat verre/ITO, par une lame de verre déposée sur la face opposée au substrat. Une résine époxy, réticulée sous UV, assure l'étanchéité [Bur94]. Ce concept combiné avec l'utilisation d'un sel desséchant dans l'espace contenant le dispositif a été breveté en 1996 par Pioneer [Pio96].

De nombreux travaux relatent l'encapsulation monolithique de dispositifs sur substrat rigide. Par exemple, H.Kubota *et al.* [Kub00] ont réalisé une encapsulation de diode organique à partir d'une couche SiN_x déposée à basse température. Cette tentative est l'une des premières encapsulations par une couche diélectrique élaborée en PECVD, mais celle-ci donne une durée de vie courte (environ 40 h). K.Yamashita *et al.* [Yam01] obtiennent la même durée de vie en protégeant une structure électroluminescente par un dépôt VDP de polymère poly-p-xylylène. W.Huang *et al.* et T.Feng *et al.* ont annoncé des durées de vie de 600 h avec l'utilisation d'une couche SiN_x de 200 nm obtenus par PECVD [Hua03, Fen02]. Tandis que S.Kho *et al.* décrivent l'encapsulation d'une structure fluorescente par une simple couche de parylène déposée par PECVD, mais la durée de vie reste faible [Kho02].

La faible amélioration des durées de vie des dispositifs encapsulés par des protections monocouches indique la nécessité de travailler sur des systèmes en multicouches. S.Kwon *et al.* [Kwo01] ont réalisé en 2001 l'encapsulation d'un dispositif par un multicouche de trois couches HPDE/Al-Li/HPDE d'une épaisseur d'environ 2 μm (HPDE : high density polyethylene) déposées par évaporation. K.Akedo *et al.* ont décrit l'encapsulation d'une OLED par un multicouche de couches $\text{SiN}_x/\text{CN}_x:\text{H}$, déposées par PECVD [Ake01]. Les auteurs présentent une durée de vie importante (environ 1000 h à 85°C). K.Kim *et al.* ont proposé une alternance de couches organique/inorganique où la première couche est une couche tampon sérigraphiée, une durée de vie de 2500 h a été annoncée [Kim04]. En 2004, Philips a proposé un système multicouche d'OLEDs utilisant une superposition de couches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x/\text{SiN}_x/\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ (N-O-N-O-N) déposées par PECVD à 85°C. Ce procédé a été testé sur une OLED déposée sur un substrat en verre [Lif04]. Les diodes ne semblent pas affectées par ce traitement et l'avantage majeur du procédé est le taux de couverture de marche important. Cette société annonce un taux de perméation de 10^{-6} g/m²/j pour la vapeur d'eau.

Toutefois, l'utilisation de substrat souple soulève de nouveaux problèmes car leur imperméabilité est mauvaise en comparaison des excellentes propriétés du verre. Dans ce cas, la protection doit être déposée sur le dispositif mais également côté substrat. L'état de l'art actuel opte plutôt pour l'ajout de couches minces, organiques et/ou inorganiques sur les substrats polymères afin d'améliorer leur

étanchéité. La réalisation d'un écran souple basé sur la technologie des OLEDs ou la fabrication d'un panneau solaire conformable nécessite la maîtrise de l'encapsulation monolithique des dispositifs.

En 2001, l'équipe P.E.Burros *et al.* [Bur01] a réalisé un premier dispositif monochrome sur substrat souple encapsulé par la technologie BarixTM de la société Vitex Systems Inc. M.S.Weaver *et al.* ont effectué le même type de prototype sur un support en PET où le dessus de l'afficheur était encapsulé par une plaque de verre, des durées de vie de 3700 h ont été annoncées [Wea02]. Cette protection est basée sur un multicouche polymère/ inorganique/polymère/... Ce type de protection fait l'objet de nombreux brevets incluant des couches SiO_x, SiN_x et parylène [Bat, Mot, Sch04]. Dans la barrière BarixTM, une alternance de couches de polyacrylate et d'alumine Al₂O₃ est utilisée afin de découpler les défauts d'une couche de céramique à l'autre. Chwang *et al.* présentent la caractérisation d'une diode fabriquée sur un substrat PET/barixTM et encapsulée par le même procédé, cet échantillon entièrement souple présente une durée de vie de 2500 h (ici le dispositif non encapsulé a une durée de vie de 500 à 600 h) [Chw]. G.H.Kim *et al.* [Kim004] décrivent un procédé d'encapsulation par laminage d'une couche adhésive (polyacrylate de 15 µm) et d'une couche métallique (Al de 185 µm) sur un dispositif organique déposé sur un substrat PES. Les durées de vie restent faibles (inférieures à 250h à comparer avec la durée de vie de 50 h d'un dispositif non encapsulé). L'équipe A.Yoshida *et al.* a exploré la voie d'une encapsulation analogue à celle du procédé BarixTM en intégrant une couche de planarisation sous le multicouche polymère/SiO_xN_y. Les durées de vie annoncées sont d'environ 5000h pour un pixel test mais celle d'un écran est inconnue [Yos03].

Concernant l'encapsulation des cellules solaires organiques, encore plus sensibles que les OLEDs, il existe peu de publications sur la protection de ces dispositifs. Des essais ont été menés par l'équipe de P.Madakasira *et al.* concernant l'encapsulation de cellules solaires organiques par un multicouche de parylène et d'oxyde d'aluminium [Mad05]. Les résultats donnés montrent qu'une couche de parylène n'a qu'un effet faible sur la protection du dispositif, par contre l'intégration de fine couche Al₂O₃ (entre 12 et 35 nm) permet d'améliorer les performances. Toutefois les durées de vie sont encore faibles. L'équipe de G.Dennler et C. Lungenschmied obtient de biens meilleurs résultats [Den06, Lun07]. Ils ont mis au point un système multicouche déposé par PECVD alternant des couches SiO_x/SiOC et ont testé leur effet sur l'encapsulation de cellules solaires à base de MDMO-PPV:PCBM et de P3HT:PCBM. Ils obtiennent des durées de vie de l'ordre de 3000 h et 6000 h, respectivement.

S.H.Park *et al.* travaillent, quant à eux, sur des dépôts par ALD (Atomic Layer Deposition), il s'agit d'un procédé de dépôt sous vide offrant un excellent taux de couverture de marche, une grande homogénéité et une bonne reproductibilité en épaisseur et en composition [Par05]. Cette équipe a montré la compatibilité de ce procédé avec des OLEDs déposées sur PET, le dispositif suivant a été élaboré : AlO_x (30 nm)/PET/ITO/OLED/parylène/SiN_x (100 nm)/AlO_x (30 nm). Le parylène, déposé par PECVD, sert de couche de planarisation pour le dépôt du SiN_x avec le moins de défauts possibles.

La couche AlO_x est réalisée par ALD. Des durées de vie de plus de 250 h ont été annoncées. De récentes publications rapportent des valeurs WVTR basses par ce mode dépôt, E.Langereis *et al.* ont travaillé sur le dépôt d'alumine par ALD, ils affirment avoir obtenu un WVTR de $5.10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{j}$ par le test Calcium pour une couche Al_2O_3 de 20 nm déposée à température ambiante sur PEN [Lan06]. De même, l'équipe de P.F.Carcia a travaillé sur le même matériau et affirme avoir obtenu des valeurs WVTR de l'ordre de $1,7.10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{j}$ à 38°C sur polymère [Car06]. A.P.Ghosh *et al.* ont travaillé sur l'encapsulation d'OLEDs par une couche d'oxyde d'aluminium, celle-ci a été testée à 85°C et 85%RH pendant 1000 h sans observation de dégradation des performances du dispositif [Gho05].

Une autre solution consistant à intégrer un matériau absorbant d'humidité a été envisagée (dessicant ou getter). La présence de ce matériau (CaO ou P_2O_5) devrait permettre de capter les molécules H_2O avant qu'elles n'arrivent au dispositif. Trois solutions d'encapsulation d'OLED avec absorbeurs d'humidité valables dans le cas de cellules solaires (avec ou sans desséchant) sont présentées sur la figure 1.6. Une double protection du polymère est privilégiée, l'encapsulation du type substrat/OLED/polymère (B et C) permet de placer l'OLED dans un plan mécanique neutre, ce qui autorise une souplesse plus grande sans détériorer le dispositif.

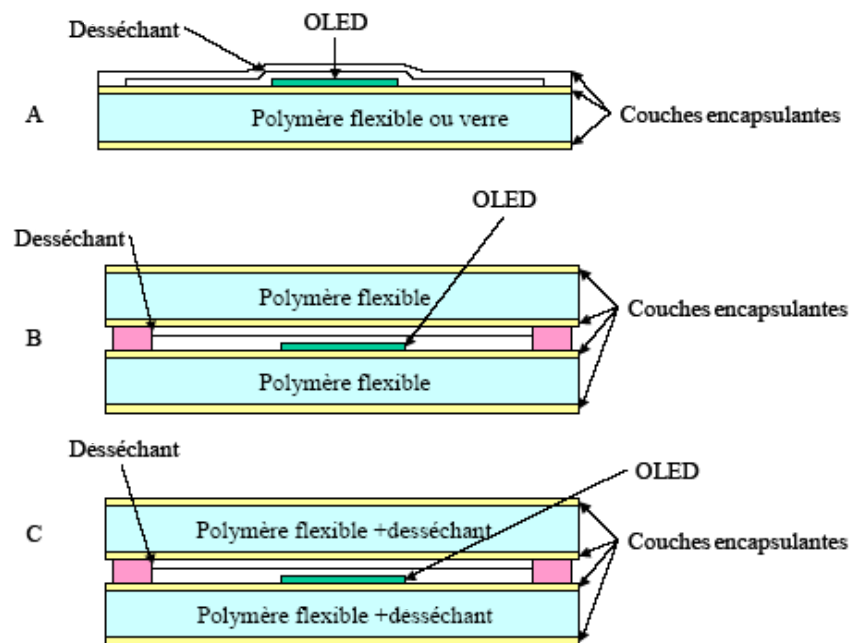


Figure 1.6 : Solutions d'encapsulation envisagées pour la technologie OLED sur substrat souple.

Y.Tsuruoka *et al.* ont démontré la faisabilité de l'incorporation d'un getter nommé OleDry en couche mince tel que sur la figure 1.6b [Tsu03]. Toutefois, il faut se méfier de l'utilisation de dessiccants, certains réagissent avec l'eau : par exemple P_2O_5 produit de l'acide phosphorique, ce qui ne doit pas être bénéfique à la stabilité des dispositifs. Tandis que d'autres dessiccants se liquéfient lors qu'ils sont saturés en eau. Il est donc nécessaire de bien choisir son matériau getter. Une dernière solution consiste à incorporer des nanoparticules de matériau absorbant dans une matrice, dans ce cas, il faut prendre soin de ne pas altérer les propriétés optiques des couches barrières.

II.1.2 Microbatteries au lithium

Les solutions développées pour l'encapsulation des dispositifs organiques peuvent être appliquées aux microbatteries au lithium, mais certaines de ces solutions peuvent se révéler moins performantes, ceci à cause des efforts appliqués au système par les variations de volume du lithium. Dans le cas de la protection des microbatteries au lithium, il existe peu de publications mais une quantité importante de brevets. Les brevets S.Mino *et al.* [Min04], J.G.Zhang *et al.* [Zha03], S.K.Verma *et al.* [Ver02] et A.Gasse *et al.* [Gas05] concernent un dépôt sous vide d'un multicouche directement sur le dispositif. Le concept des brevets de S.Mino *et al.* et J.G.Zhang *et al.* est d'alterner au moins deux couches de matériaux choisis parmi les oxydes métalliques (tels que SiO_x , TaO_x , AlO_x , TiO_x), les nitrures ou les carbures métalliques (tels que SiN_x , SiC , etc...) ou encore parmi les résines. Concernant le brevet de S.K.Verma *et al.*, le multicouche consiste à empiler deux couches de matériaux diélectriques (tels que Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 , SiC , DLC,...) et de recouvrir celles-ci par une couche d'époxy recuite sous UV. Quant au dernier brevet cité, il concerne l'alternance de couches métalliques (Al, Ti, Au, Ta,...) et de couches céramiques (Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 ,...).

Une autre solution intégrant une première couche de planarisation a été brevetée. Dans le brevet de J.Bates *et al.* [Bat06], la solution consiste en un multicouche comprenant un matériau de planarisation recouvert d'un multicouche de matériaux choisis parmi les métaux, céramiques et polymères et/ou une combinaison de ceux-ci. De même, le brevet de D.J.Tarnowski *et al.* [Tar05] concerne un multicouche comprenant au moins une couche lisse de planarisation tel que le verre ou un polymère et au moins une couche barrière choisie parmi les métaux, les oxydes métalliques, etc...

Une solution plus originale intégrant également une couche de planarisation est présentée dans le brevet de W.S.Mischke *et al.* [Mis05], celle-ci consiste en un multicouche de matériaux organiques/inorganiques, où la première couche est un liquide organique qui bouche les défauts puis est recuit. Le liquide organique est un liquide ayant une viscosité importante choisi parmi les époxy, acrylates, parylène, polymère, etc... Les couches organiques/inorganiques sont choisies parmi les céramiques conformes ou non conformes et les métaux.

Un troisième type de solution envisagé concerne l'utilisation d'un film getter. Les brevets de Y.Cho *et al.* [Cho06] et J.D.Tremel *et al.* [Tre05] concernent le dépôt d'un film getter épais composé d'un matériau dessicant dispersé dans un milieu organique, recouvert d'un polymère organique durcissable. Le matériau dessicant est choisi parmi les zéolites naturelles tel que AlSiO , NaSiO , CaSiO , Na_2O , etc... Enfin, de nombreux brevets existent, J.Brun *et al.* [Bru03], J.D.Tremel *et al.* [Tre06] ou X.Ding *et al.* [Din06], sur l'utilisation d'un capot qui peut être en verre, en métal, en polymère ou en époxy, etc... Il s'agit d'un capot scellé et la cavité est soit sous vide, soit sous atmosphère inerte (tel qu'en argon) ou encore remplie par un matériau du type silicone, résine thermodurcissable, polymère, époxy ou un métal.

II.2 Encapsulation par couches minces déposées par PECVD

De nombreuses solutions existent, nous avons choisi de nous pencher vers les dépôts de couche mince élaborés par PECVD. Cette solution est intéressante car le système d'encapsulation complet pourrait être déposé dans une seule et même enceinte, et ainsi éviter la contamination des dispositifs. De plus, ces couches sont déposées à basse température et leurs temps de dépôts sont très courts, ce qui est intéressant d'un point de vue industriel.

Dans la suite de ce chapitre, une partie des nombreux travaux effectués sur des couches minces par PECVD en tant que matériau barrière est présentée. Nous commencerons par les travaux réalisés sur des monocouches, puis nous détaillerons les recherches effectuées sur les dépôts en multicouche.

II.2.1 Systèmes monocouches

II.2.1.a SiO_x

Des résultats intéressants ont été obtenus par A.S.Da Silva *et al.* [DaSi99] avec un taux de perméation à l'oxygène (OTR) de $0,4 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{j}$ et un taux de perméation à la vapeur d'eau (WVTR) de $0,3 \text{ g}/\text{m}^2/\text{j}$ [DaS98]. Il s'agit de silice déposée par PECVD à partir d'un mélange de précurseurs HMDSO/ O_2 , sur un substrat PET.

D.S.Wuu *et al.* [Wuu04, Wu05] obtiennent des valeurs WVTR descendant jusqu'à $0,1 \text{ g}/\text{m}^2/\text{j}$ pour deux couches déposées par PECVD à 150°C , à partir d'un mélange $\text{SiH}_4/\text{Ar}/\text{N}_2\text{O}$, sur chacune des faces d'un substrat PES. Il a étudié l'effet de la contrainte sur les propriétés barrières ainsi que la rugosité de la silice en fonction de la température de dépôt et de l'épaisseur.

M.Creatore *et al.* [Cre01] obtiennent, en déposant des couches SiO_x par PECVD à partir d'un mélange O_2/HMDSO , des valeurs d'OTR allant jusqu'à $0,6 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{j}$. L'approche est différente, dans ce cas, car les valeurs d'OTR sont reliées à l'étude infrarouge du matériau et à l'étude de la phase gazeuse du plasma. M.Yanaka *et al.* [Yan01] se sont intéressés au dépôt de SiO_x par évaporation par canon à électrons dans une machine en défilement (roll-to-roll). Ils obtiennent des valeurs d'OTR de $0,75 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{j}$. L'équipe S.Iwamori *et al.* [Iwa03] s'est, quant à elle, intéressée à la silice déposée par pulvérisation réactive, en pulvérisant une cible de Si dans une atmosphère O_2/Ar . Ils ont étudié l'effet de différents paramètres sur l'OTR, tel que l'effet du mélange de gaz réactifs, l'influence des micro-défauts ainsi que celle d'un recuit et ont obtenu un OTR de $1,1 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{j}$. G.Rochat *et al.* [Roc05] ont étudié une silice déposée par PECVD à partir d'un précurseur organométallique (HMDSO) sur un PET, ils se sont principalement intéressés à l'influence d'un additif dans le substrat polymère sur les propriétés mécaniques de l'ensemble. Ils ont également fait une étude des propriétés de cohésion et d'adhésion de la silice sur le substrat. Quels que soient la technique ou les précurseurs utilisés, le même ordre de grandeur pour les valeurs WVTR et OTR est obtenu (environ $10^{-1} \text{ g}/\text{m}^2/\text{j}$).

II.2.1.b SiN_x

Le nitrure de silicium est également étudié pour ses propriétés barrières. D.S.Wuu *et al.* [WuuL04] ont déposé un SiN_x par PECVD à partir d'un mélange NH₃/SiH₄. Ces dépôts se font à 150°C, ce matériau a été étudié en spectroscopie infrarouge et l'influence du ratio des gaz sur les propriétés barrières, ils sont arrivés à des taux de perméation WVTR et OTR de l'ordre de 0,01 g/m²/j et 0,01 cm³/m²/j. W.Huang *et al.* [Hua03] ont travaillé sur un nitrure déposé par PECVD en radiofréquence, ils ont principalement étudié l'influence de la température sur les performances.

A.Heya *et al.* [Hey06] ont étudié un nitrure de silicium déposé par CVD filament chaud (cat-CVD) en défilement à partir d'un mélange SiH₄/NH₃/H₂. Les performances barrières (WVTR) ont été évaluées en fonction de la quantité de silane et suivant la quantité d'oxygène dans la couche. Les mesures WVTR ont été faites sur un perméamètre MOCON et par un test au calcium, le premier a donné des valeurs de l'ordre de 0,1 g/m²/j et le second a permis d'avoir des valeurs de 0,01 g/m²/j.

H.Lin *et al.* [Lin98] ont également étudié ce matériau et son vieillissement. Ce matériau a été déposé par PECVD à partir d'un mélange SiH₄/NH₃/N₂. Les performances barrières ont été évaluées par le gain en poids par jour (WVP) pour des échantillons placés en enceinte climatique à 85°C et 85%RH. Ils ont également mené une étude de comparaison d'un nitrure déposé par radiofréquence et en basse fréquence, le dépôt BF a donné de meilleurs résultats en terme de stabilité et de passivation contre l'eau et la pénétration de la vapeur d'eau. D'après les valeurs de perméation ci-dessus, le nitrure de silicium semble être un matériau plus performant qu'une silice en monocouche, toutefois une seule couche de ce matériau ne suffit pas.

II.2.1.c SiCN, SiCH et a-CH

D'après G.Kaltenpoth *et al.* [Kal02], des films de SiCN ont été étudiés pour leurs propriétés barrières. L'équipe a travaillé sur des dépôts par PECVD à partir d'un mélange SiH₄/CH₄/N₂ et SiH₄/CH₄/NH₃. Ils ont étudié le matériau en fonction des paramètres de dépôt, la pénétration de la vapeur d'eau dans les couches a été mesurée en perméation et par la capacitance. Ils ont mis en évidence que la contrainte du film influe sur les propriétés barrières. Le meilleur WVTR a été obtenu pour une couche peu contrainte avec une valeur de 1,46 g/m²/j.

Le carbure de silicium hydrogénée SiCH a déjà été étudié en PECVD à basse température, notamment par L.Jiang *et al.* [Jia99], ils ont obtenu des valeurs de WVTR d'environ 0,25 g/m²/j pour ce matériau à partir d'un mélange SiH₄/CH₄/He. Ils ont mis en évidence l'influence du ratio de gaz réactif sur le taux de perméation à la vapeur d'eau, en effet, ils ont montré que celui-ci diminue avec l'augmentation de la quantité de silane et que cette diminution s'accompagne également d'une baisse des défauts dans le matériau. D'après G.A.Abbas *et al.* [Abb04], des résultats de perméation pour des matériaux SiCH ont été obtenus à partir d'un mélange TMS/C₂H₂, le tétraméthylsilane est un précurseur liquide, de

formule $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, contenant déjà la liaison Si-C. Il arrive à des valeurs de perméation à la vapeur d'eau de l'ordre de $0,03 \text{ g/m}^2/\text{j}$.

Le carbone amorphe a déjà été longuement étudié pour ses propriétés barrières mais les résultats obtenus ne sont pas réellement satisfaisants en terme de perméation. G.A.Abbas *et al.* [Abb04] ont obtenu des WVTR de l'ordre de $1,3 \text{ g/m}^2/\text{j}$ à partir de C_2H_2 . Par la suite, un mélange $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ leur a permis d'obtenir une valeur de $0,56 \text{ g/m}^2/\text{j}$ [Abb05]. Il s'agit du matériau qui donne dans la bibliographie les résultats les moins intéressants.

II.2.2 Systèmes multicouches

D'après l'ensemble des résultats observés précédemment, un système d'encapsulation en monocouche n'est pas suffisant. C'est pourquoi de nombreux groupes de recherche se sont penchés sur l'élaboration de systèmes multicouche à partir de couches minces déposées par PECVD. De nombreux empilements de type organique/inorganique, de multicouche alternant des couches « dures »/ « molles » (polymère/céramique ou polymère/inorganique) ou encore intégrant une couche de transition entre deux couches minces ont été étudiés.

Un nombre important de ces études a été déjà présenté dans les paragraphes II.1.1 et II.1.2. A cette liste déjà longue, j'ajouterai deux publications intéressantes. G.Dennler *et al.* [Den06] ont mis au point un système de film multicouche composé d'une alternance de couches organiques et inorganiques déposées à partir d'un même précurseur organosilicié (HMDSO). Le film est déposé par PECVD à température ambiante. Il est constitué d'une alternance de couches SiO_x et SiOC, la couche SiOC est la première couche déposée sur le substrat à partir d'un mélange contenant de l'HMDSO, puis sans arrêter le plasma, la silice est obtenue en ajoutant de l'oxygène dans ce plasma, puis le processus est répété par le dépôt d'une couche de SiOC en stoppant l'apport d'oxygène et ainsi de suite. Le dépôt multicouche a pour but d'augmenter la stabilité thermique et l'utilisation d'une couche organique permet principalement de stopper la propagation des défauts entre deux couches inorganiques. Le choix d'effectuer le dépôt sans couper le plasma a été fait afin de diminuer les problèmes d'adhésion liés à l'utilisation de deux matériaux différents. Les valeurs de WVTR et d'OTR obtenues sont en dessous du seuil de détection du perméamètre MOCON utilisé (donc inférieures à $5.10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{j}$ et $5.10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{j}$).

Un autre système d'encapsulation a été mis au point par M.Yan *et al.* [Yan05], il s'agit d'un film alternant un matériau SiON et un matériau SiOC, où le SiON est obtenu à partir d'un mélange gazeux de type $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{O}_2$. Le système consiste ici à faire varier progressivement les débits de gaz pour obtenir une couche de transition entre les deux matériaux et s'affranchir également des problèmes d'adhésion. Les auteurs ont estimé la valeur WVTR de ce système entre 5.10^{-5} et $5.10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{j}$.

III. Conclusion

L'obtention de système d'encapsulation ayant des taux de perméation très faibles est ardue. Les multiples contraintes, relatives aux matériaux et/ou aux dispositifs, auxquelles les matériaux doivent répondre rendent ce travail difficile. D'après la littérature, un système monocouche, quel que soit son mode de dépôt, n'est pas suffisant pour atteindre les performances souhaitées. Ceci est dû en grande partie à la présence de défauts dans les couches minces. En effet, le réseau d'un matériau parfait est imperméable car les interstices de celui-ci ont des tailles inférieures à celles des molécules de gaz, la diffusion de l'oxygène et de la vapeur d'eau s'effectue donc principalement par les défauts. Afin de palier ce problème, de nombreuses méthodes de dépôt de système multicouche ont été mises au point. L'élaboration de couche mince par PECVD semble présenter des possibilités intéressantes car le système d'encapsulation complet pourrait être fait dans une seule et même enceinte, et ainsi éviter la contamination des dispositifs. Les couches sont déposées à basse température et leurs temps de dépôts sont très courts, ce qui est intéressant en vue d'une industrialisation.

Références

- [Abb04] G.A.Abbas, J.A.McLaughlin, E.Harkin-Jones, Diamond Related materials 13 (2004) 1342-1345
- [Abb05] G.A.Abbas, P.Papakonstantinou, T.I.T.Okpalugo, J.A.McLaughlin, J.Filik, E.Harkin-Jones, Thin Solid Films 482 (2005) 201-206
- [Agr96] L.Agres, Y.Segui, R.Delsol, P.Raynaud, J.Appl.Polym.Sci 61 (1996) 2015
- [Ake01] K.Akedo, A.Miura, Proceedings of the Society for Information Display Symposium SID, (2001) 559-561
- [Bat] Brevet N°US6268695 et US6522067, Institut Batelle
- [Bat06] J.Bates, Oak Ridge Micro-Energy Inc., brevet N°US6994933B1 (2006)
- [Ben95] M.Benmalek, H.M.Dunlop, Surf.Coat.Technol. 76-77 (1995) 821
- [Bic99] C.Bichler, T.Kerbstadt, H.C.Langowski, U.Moosheimer, Surf.Coat.Technol. 112 (1999) 373
- [Bru03] J.Brun, R.Salot, H.Rouault, G.Poupon, CEA, brevet N°WO2003036719A2 (2003)
- [Bul89] S.J.Bull, D.S.Rickerby, Br.Ceram.Trans. J 88 (1989) 177
- [Bur94] P.E.Burrows, V.Bulovic, Applied Physics Letters 65 (1994) 2922-2924
- [Bur01] P.E.Burrows, G.L.Graff, M.E.Gross, P.M.Martin, M.K.Shi, M.Hall, E.Mast, C.Bonham, W.Bennet, M.B.Sullivan, Displays 22 (2001) 65-69
- [BurB01] V.M.Burlakov, G.A.D.Briggs, A.P.Sutton, Y.Tsukahara, Phys.Rev.Lett. 86 (2001) 3052
- [Car06] P.F.Carcia, R.S.McLean, M.H.Reilly, M.D.Groner, S.M.George, Applied Physics Letters 89 (2006) 031915
- [Cha96] H.Chatham, Surf.Coat.Technol. 78 (1996) 1
- [Cho06] Y.Cho, J.R.Dorfman, E.I. Dupont de Nemours and Company, brevet N°EP1652581A1 (2006)
- [Cre01] M.Creatore, F.Palumbo, R.d'Agostino, P.Fayet, Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001) 163-168
- [DaS98] A.S.Da Silva Sobrinho, M.Latrèche, G.Gzeremuszkina, J.E.Klemberg-Sapieha, M.R.Wertheimer, J.Vac.Sci.Technol. A16 (1998) 3190
- [DaSi99] A.S.Da Silva Sobrinho, G.Gzeremuszkina, M.Latrèche, G.Dennler, M.R.Wertheimer, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 1204-1210
- [Den06] G.Dennler, C.Lungenschmied, H.neugebauer, N.S.Sariciftci, M.Latrèche, G.Czeremuszkina, M.R.Wertheimer, Thin Solid Films 511-512 (2006) 349-353
- [Din06] Y.Ding, J.J.Frye, J.P.Schuster, Motorola Inc., brevet N°US20060063462A1 (2006)
- [Erl01] A.G.Erlat, B.M.Henry, J.J.Ingram, D.B.Mountain, A.McGuigan, R.P.Howson, C.R.M.Grovenor, G.A.D.Briggs, Y.Tsukahara, Thin Solid Films 388 (2001) 78-86
- [Fen02] T.Feng, X.Wang, Inter.J.Modern Phys.B: Condensed Matter Phys., Stat.Phys., Appl.Phys. 16 (2002) 1052-1056
- [Gas05] A.Gasse, C.Brunet-Manquat, B.Andre, CEA, brevet N°WO2005038957A2 (2005)

- [Gho05] A.P.Ghosh, L.J.Gerenser, C.M.Jarman, J.E.Fornalik, Applied Physics Letters 86 (2005) 223503
- [Gru04] A.Grüninger, Ph.Rudolf von Rohr, Thin Solid Films 459 (2004) 308-312
- [Hen99] B.M.Henry, F.Dinelli, K.Y.Zhao, C.R.M.Grovenor, O.V.Kolosov, G.A.D.Briggs, Thin Solid Films 356 (1999) 500
- [Hua03] W.Huang, X.Wang, M.Sheng, L.Xu, F.Stubhan, L.Luo, T.Feng, X.Wang, F.Zhang, S.Zou, Mat. Sci. Eng. B98 (2003) 248-254
- [Jia99] L.Jiang, X.Chen, X.Wang, L.Xu, F.Stubhan, K.H.Merkel, Thin solid films 352 (1999) 97-101
- [Jeo02] Y.S.Jeong, B.Ratier, A.Moliton, L.Guyard, Synthetic Metals 127 (2002) 189-193
- [Kal02] G.Kaltenpoth, W.Siebert, F.Stubhan, X.Wang, L.Luo, Surf. Coat. Technol. 161 (2002) 96-101
- [Kho02] S.Kho, D.Cho, Jap.J.Appl.Phys. 41 (2002) L1336
- [Kim04] K.M.Kim, B.J.Jang, Current Appl.Phys. (2004)
- [Kim04] G.H.Kim, J.Oh, Thin Solid Films 467 (2004) 1-3
- [Kub00] H.Kubota, S.Miyaguchi, Journal of Luminescence 87-89 (2000) 56-60
- [Kum02] R.S.Kumar, M.Auch, E.Ou, G.Ewald, C.S.Jin, Thin Solid Films 417 (2002) 120-126
- [Kwo01] S.H.Kwon, S.Y.Paik, Appl.Phys.Lett. 79 (2001) 4450-4452
- [Lan06] E.Langereis, M.Creator, S.B.S.Heil, S.C.M.Van de Sanden, W.M.M.Kessels, Applied Physics Letters 89 (2006) 081915
- [Lee06] J.H.Lee, C.H.Jeong, H.B.Kim, J.T.Lim, S.J.Kyung, G.Y.Yeom, Thin Solid Films 515 (2006) 917-921
- [Let03] Y.Leterrier, Progress in materials Science 48 (2003), 1-55
- [Lif04] H.Lifka et al., Proceeding of the SID04 50.3(2004) 1384-1387
- [Lun07] C.Lungenschmied, G.Dennler, H.neugebauer, N.S.Sariciftci, M.Glatthar, T.Meyer, A.Meyer, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 379-384
- [Mad05] P.Madakasira, K.Inoue, R.Ulbricht, S.B.Lee, M.Zhou, J.P.Ferraris, A.A.Zakhidov, Synthetic Metals 155 (2005) 332-335
- [Min04] S.Mino, H.Ishii, Matsushita Japan, brevet N°US20040234847A1 (2004)
- [Mis05] W.S.Mischke, F.Van Assche, F.C.Dings, OBT Group, brevet N°WO2005015655A1 (2005)
- [Mot] Brevet N°US5686360, Motorola
- [Ott99] A.W.Ott, R.Ph. Chang, Mater.Chem.Phys. 58 (1999) 132
- [Par05] S.H.Park, Electrochem.Solid-State Lett. 8 (2005) H21-H23
- [Pio96] Brevet N°EP0776147, Pioneer (1996)
- [Rob02] A.P.Roberts, B.M.Henry, A.P.Sutton, C.R.M.Grovenor, G.A.D.Briggs, T.Miyamoto, M.Kano, Y.Tsukahara, M.Yanaka, J.Membr.Sci 208 (2002) 75-88
- [Ros93] G.Rossi, M.Nulman, J.Appl.Phys. 74 (1993) 5471
- [Sch04] M.Schaepkens, T.W.Kim, General Electric Global Research (2004)
- [Tar05] D.J.Tarnowski, M.L.Jenson, Cymbet Corporation, brevet N°WO2005067645A2 (2005)

- [Tre05] J.D.Tremel, M.D.Hubert, T.Cardellino, Y.Cho, E.I. Dupont de Nemours and Company, brevet N°WO2005050736A1 (2005)
- [Tre06] J.D.Tremel, M.D.Hubert, E.I. Dupont de Nemours and Company, brevet N°WO2006074062A2 (2006)
- [Tro97] Y.G.Tropsha, N.G.Harvey, J.Phys.Chem. B 101 (1997) 2259
- [Tsu03] Y.Tsuruoka, S.Hieda, SID Symposium Digest of Technical Papers (2003) 860-863
- [Ver02] S.K.Verma, E.Maxie, R.Breitkopf, Excellatron Solid State, bevet N°WO0247187A1 (2002)
- [Wan99] B.C.Wang, Y.Trospha, D.B.Montgomery, E.A.Volger, R.J.Spontak, J.Mater.Sci.Lett 18 (1999) 311
- [Wea02] M.S.Weaver, L.A.Michalski, Applied Physics Letters 81 (2002) 2929-2931
- [Wuu05] D.S.Wuu, W.C.Lo, C.C.Chiang, H.B.Blin, L.S.Chang, R.H.Horng, C.L.Huang, Y.J.Gao, Surf. Coat. Technol. 197 (2005) 253-259
- [WuuL04] D.S.Wuu, W.C.Lo, L.S.Chang, R.H.Horng, Thin solid films 468 (2004) 105-108
- [Yam01] K.Yamashita, T.Mori, T.Mizutani, J.Phys.D:Appl.Phys 34 (2001) 740-743
- [Yan01] M.Yanaka, B.M.Henry, A.P.Roberts, C.Grovener, G.Briggs, Thin Solid Films 397 (2001) 176-185
- [Yan05] M.Yan, T.W.Kim, A.G.Erlat, M.Pellow, D.F.Foust, J.Liu, M.Schaepkens, C.M.Heller, M.A.McConnelee, T.P.Feist, A.R.Duggal, Proceedings of the IEEE 93 (8) (2005)
- [Yos03] A.Yoshida, S.Fujimura, SID Symposium Digest of Technical Papers (2003) 856-859
- [Zha03] J.G.Zhang, E.Maxie, Excellatron Solid State, brevet N°WO03069714A1 (2003)

Chapitre 2.

Méthodes expérimentales :

Techniques de dépôt et

Méthodes de mesure de la

perméation

I . Réacteur plasma.....	23
I.1 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma	24
I.2 Description du réacteur	25
I.2.1 Enceinte de dépôt	25
I.2.2 Systèmes d'excitation	25
I.2.2.a Excitation radiofréquence	25
I.2.2.b Excitation basse fréquence.....	26
I.2.3 Système d'alimentation en gaz	26
I.2.4 Système de régulation des gaz et de pompage.....	28
I.2.5 Boîte à gants.....	28
I.3 Conditions opératoires	28
II . Mesures de perméation.....	29
II.1 Rappel de la théorie de diffusion à travers une couche mince	29
II.2 Grandeurs caractéristiques.....	31
II.2.1 Mesure de flux de perméation J.....	31
II.2.2 Mesure du coefficient de diffusion D	31
II.2.3 Unités.....	32
II.2.4 Appareillage.....	33
II.2.5 Préparation des échantillons	35
III . Test lithium	36
III.1 Théorie	36
III.2 Dispositif expérimental	37
IV . Dégradation du lithium	38
IV.1 Principe des mesures RBS	38
IV.2 Dispositif expérimental	40
IV.3 Protocole expérimental	41
IV.4 Contribution relative de l'oxygène et de la vapeur d'eau	42
IV.4.1 Contribution de l'oxygène	42
IV.4.1.a Essai à 25°C	42
IV.4.1.b Essai à 85°C	43
IV.4.2 Contribution en H ₂ O	45
IV.5 Conclusion	46
V . Mesure d'une valeur de perméation par le « test lithium ».....	46
V.1 Méthodes	46
V.2 Calcul d'erreur.....	47
V.2.1 Erreur de mesure	47
V.2.2 Erreur sur l'état initial des plots	48
V.3 Comparaison entre vieillissement à l'air libre et en enceinte climatique.....	50
V.3.1 Matériau SiO _x	50
V.3.2 Matériau SiN _x	50
VI . Conclusion	51
Références	52

Chapitre 2 Méthodes expérimentales : Techniques de dépôt et Méthodes de mesure de la perméation

Ce chapitre est consacré aux moyens expérimentaux mis en œuvre pour réaliser le travail de cette thèse. Dans un premier temps, le réacteur plasma sera décrit ainsi que les procédures de dépôt. Puis nous aborderons les deux méthodes de caractérisation des propriétés barrières des échantillons employées lors de cette étude. Il s'agit de deux méthodes mises en place spécialement pour la caractérisation de faibles taux de perméation (de l'ordre de 10^{-6} g/m²/j pour le WVTR et 10^{-3} cm³/m²/j pour l'OTR) : le « test lithium » et la mesure de perméation à partir d'un perméamètre.

En effet, les perméamètres du commerce, tels que les MOCON, ont un seuil de détection de l'ordre de 5.10^{-3} g/m²/j pour le WVTR (Water Vapour Transmission Rate) et de 5.10^{-3} cm³/m²/j pour l'OTR (Oxygen Transmission Rate). Comparativement aux valeurs demandées dans le cahier des charges pour le bon fonctionnement à l'air libre des cellules solaires organiques ou des microbatteries, ces seuils ne sont pas assez bas. En effet, les WVTR visés sont de l'ordre de 5.10^{-4} à 10^{-6} g/m²/j (pour les cellules solaires et les microbatteries respectivement) et l'OTR est de l'ordre de 10^{-3} cm³/m²/j. Pour ces raisons, il a fallu mettre en place des méthodes de mesures des propriétés barrières plus précises, qui permettent de caractériser des systèmes hautement barrières. Un perméamètre a été conçu au LCS avec un seuil de détection de l'ordre de 5.10^{-5} g/m²/j pour la vapeur d'eau. Parallèlement, un « test lithium » a été mis en place au LCH, il s'agit d'une méthode de caractérisation apparentée à un « test calcium », mis à part que la quantification de la dégradation n'est pas optique mais effectuée par mesure de reprise en masse.

Ces deux techniques seront décrites successivement dans cette partie, ainsi que les mesures RBS réalisées sur le lithium afin de valider le « test Lithium » et obtenir une mesure de perméation.

I. Réacteur plasma

Les matériaux étudiés ont été déposés dans le réacteur PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) **Noémie**. Nous commencerons par un rapide rappel du principe de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Le réacteur est composé de plusieurs parties : l'enceinte, le système d'alimentation en gaz comprenant le panneau de gaz et le système de pompage et une dernière partie boîte à gants (fig.2.1). Nous décrirons ces trois parties successivement puis nous détaillerons les procédures de dépôt. Le réacteur **Noémie** a été développé au LCH.



Figure 2.1 : Réacteur PECVD « Noémie ».

I.1 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

Le dépôt chimique en phase vapeur, appelé CVD (Chemical Vapour Deposition) est un procédé mettant en jeu la dissociation et la réaction chimique de gaz réactifs par le biais d'un apport d'énergie. Cet apport d'énergie peut être de différente nature : chaleur, photons, plasma...

Une fois dissociées, les espèces réactives sont transportées jusqu'au substrat et adsorbées à sa surface. Ces espèces adsorbées peuvent réagir entre elles ou avec les espèces présentes dans la phase gazeuse pour former un produit solide stable : le film mince [Cho03]. Dans le dépôt CVD assisté par plasma (PECVD), la dissociation des espèces et l'activation des réactions sont obtenues, non par apport thermique comme dans le cas d'un dépôt CVD simple, mais par l'utilisation d'un plasma froid de décharge. Ces plasmas sont dits « froids » car ils sont fortement hors d'équilibre thermodynamique, ils sont obtenus par décharge électrique dans un gaz à faible pression (< 100 Pa). Les plasmas « froids » sont des gaz partiellement ionisés contenant des ions, des électrons et des neutres. Le taux d'ionisation τ d'un plasma est défini par la formule suivante :

$$\tau = \frac{n_i}{n_i + N} \quad \text{Eq 2.1}$$

où n_i est la densité ionique et N correspond à la densité des particules neutres.

Les plasmas utilisés en PECVD ne sont que très faiblement ionisés, le taux d'ionisation est inférieur ou égal à 10^{-4} . Le nombre de neutres est donc très supérieur à celui des espèces chargées (ions et électrons). Les électrons ont une énergie cinétique élevée venant du champ électrique, ils entrent en collision avec les atomes et les molécules présents.

Ces collisions sont importantes et peuvent être classées en différentes catégories : les collisions élastiques (transfert d'énergie cinétique), les collisions inélastiques (changement d'état énergétique, passage à un état excité), les collisions superélastiques (transfert d'énergie interne en énergie cinétique), les collisions ionisantes (collision inélastique aboutissant à l'arrachement d'un électron, création d'un ion) et les collisions réactives (changement de nature chimique, dissociation ou

recombinaison). Les ions et les neutres ont une énergie cinétique beaucoup plus faible que celle des électrons (environ 0,5 et 0,1 eV respectivement contre 1 à 10 eV pour les électrons).

I.2 Description du réacteur

I.2.1 Enceinte de dépôt

L'enceinte en inox est un quasi-cylindre, d'environ 300 mm de diamètre, seule la porte d'accès est plane avec un hublot en quartz permettant une observation visuelle du plasma. Il s'agit d'un réacteur à couplage capacitif plan symétrique, dans lequel le champ électrique alternatif est perpendiculaire aux électrodes. L'électrode supérieure est constituée par la douche et l'électrode inférieure par le porte-substrat surmonté d'une plaque en aluminium (fig.2.3). Les deux électrodes ont un diamètre de 200 mm et la distance inter-électrode est réglable, allant de quelques millimètres à une dizaine de centimètres. Nous avons choisi de fixer cette distance à 30 mm. Le porte-substrat peut être réglé en température entre 25 et $350 \pm 10^\circ\text{C}$. Une résistance à l'intérieur du porte-substrat permet d'atteindre la consigne. Compte-tenu de la conduction thermique, la température de surface de l'échantillon T_s est différente et inférieure à celle mesurée par le thermocouple de régulation T_r . Pour des raisons de difficulté de mesure de la température réelle et de précision de la régulation, il est convenu que la température T_r sera considérée comme étant la température de dépôt.

I.2.2 Systèmes d'excitation

Le réacteur peut travailler dans deux configurations différentes : en radio et en basse fréquence. L'électrode supérieure est polarisée, tandis que l'électrode inférieure, portant le porte-substrat est au potentiel flottant.

I.2.2.a Excitation radiofréquence

Pour de hautes fréquences d'excitation, celle-ci devient supérieure à la fréquence plasma ionique. Alors que les électrons continuent à suivre l'évolution du champ électrique, les ions n'oscillent plus qu'à leur fréquence caractéristique et ne suivent l'évolution de la fréquence d'excitation qu'à travers la valeur moyenne de celle-ci. Les ions sont dits « gelés » par rapport au champ radiofréquence. La densité électronique est comprise entre 10^9 et 10^{10} cm^{-3} .

Le générateur utilisé est un générateur de puissance radiofréquence Dressler Cesar RF qui fonctionne à une fréquence de 13,56 MHz. Il a une puissance maximale de 1980 W.

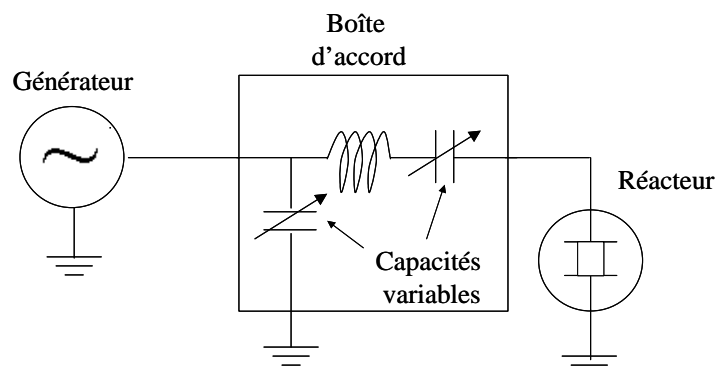


Figure 2.2 : Schéma du réacteur RF avec la boîte d'accord.

La puissance est injectée dans une boîte d'accord automatique refroidie par un circuit d'eau. Il s'agit d'une boîte d'accord capacitive en T, c'est-à-dire composée de deux capacités variables, qui permet de minimiser la puissance réfléchie lors du dépôt.

I.2.2.b Excitation basse fréquence

Pour les basses fréquences, la fréquence d'excitation est inférieure aux fréquences plasma électronique et ionique. Les ions et les électrons suivent instantanément les variations du champ électrique. La masse est, le plus souvent, reliée à une borne du générateur et à l'électrode de travail. Comme la fréquence est assez faible (30-100 kHz), les ions et les électrons ont tendance à disparaître aux électrodes à chaque alternance entraînant une faible densité électronique ($<10^9 \text{ cm}^{-3}$). Les phénomènes de bombardement ionique étant assez important, l'émission électronique peut devenir le mécanisme dominant d'entretien de la décharge. Dans ce cas, nous avons utilisé un générateur RFPP LF-10 de chez Advanced Energy, qui fonctionne sur une gamme de fréquence allant de 25 à 460 kHz, et nous avons fixé la fréquence de travail à 100 kHz. Ici la puissance est également injectée dans une boîte d'accord plus simple, constituée d'un bobinage ayant quatre positions d'accord pré-réglées. La puissance BF maximale délivrable est de 1100 W. Nous travaillerons toujours dans une gamme allant de 100 jusqu'à 500 W.

I.2.3 Système d'alimentation en gaz

Le système de régulation des gaz est un point important du réacteur plasma (fig.2.3). Les précurseurs utilisés peuvent être séparés en deux catégories : les précurseurs gazeux et les précurseurs liquides. Les précurseurs gazeux, sous forme de B5, sont fournis par la société Air Products. Des détendeurs sont placés à chaque sortie de bouteille et la pression dans toutes les lignes est de 2 bar. Les gaz dangereux sont placés dans un boîtier ayant une ligne d'extraction directe. Chacun des gaz passe à travers un débitmètre massique indépendant qui régule son débit. Puis les flux de gaz se rejoignent dans une seule entrée de gaz au sommet du réacteur.

Les précurseurs liquides C_9H_{10} et HMDSO sont injectés par bullage hélium. Un piquage sur la ligne de la B5 He passe par un débitmètre massique et est injecté dans un des pots directement dans le liquide. L'hélium pousse alors la vapeur de précurseur liquide et le transporte dans une ligne chauffée à $80^\circ C$ jusqu'à une seconde entrée de gaz, située juste à côté de celle des précurseurs gazeux. Les pots sont thermostatés et maintenus à $45^\circ C$. Ce système de bullage ne permet pas de connaître la quantité exacte de précurseur injectée, le débit obtenu est un mélange de précurseur et d'hélium. Celle-ci peut toutefois être estimée à partir de la tension de vapeur saturante P_v et la pression dans le bulleur P_{tot} [Bor06]. Les matériaux déposés à partir de précurseur liquide n'étant pas l'objet principal de cette thèse, nous ne développerons pas ce point ici.

Concernant le tétraméthylsilane (TMS), le bullage hélium n'est pas nécessaire car la pression de vapeur saturante de ce précurseur est élevée. Le pot est thermostaté à $25^\circ C$ et un débitmètre est installé en sortie du pot qui permet de réguler le débit réel de gaz. La ligne est également chauffée à $80^\circ C$.

Les gaz sont donc introduits dans un mélangeur, puis ils passent à travers une douche en aluminium. Celle-ci est constituée de deux douches l'une dans l'autre : une première avec un petit nombre de trous ayant un diamètre de l'ordre du $1/10^e$ de mm et une deuxième avec un nombre plus important de trous biseautés ayant un diamètre plus important. Ce système d'injection permet le mélange des gaz et la répartition homogène de ceux-ci dans le réacteur.

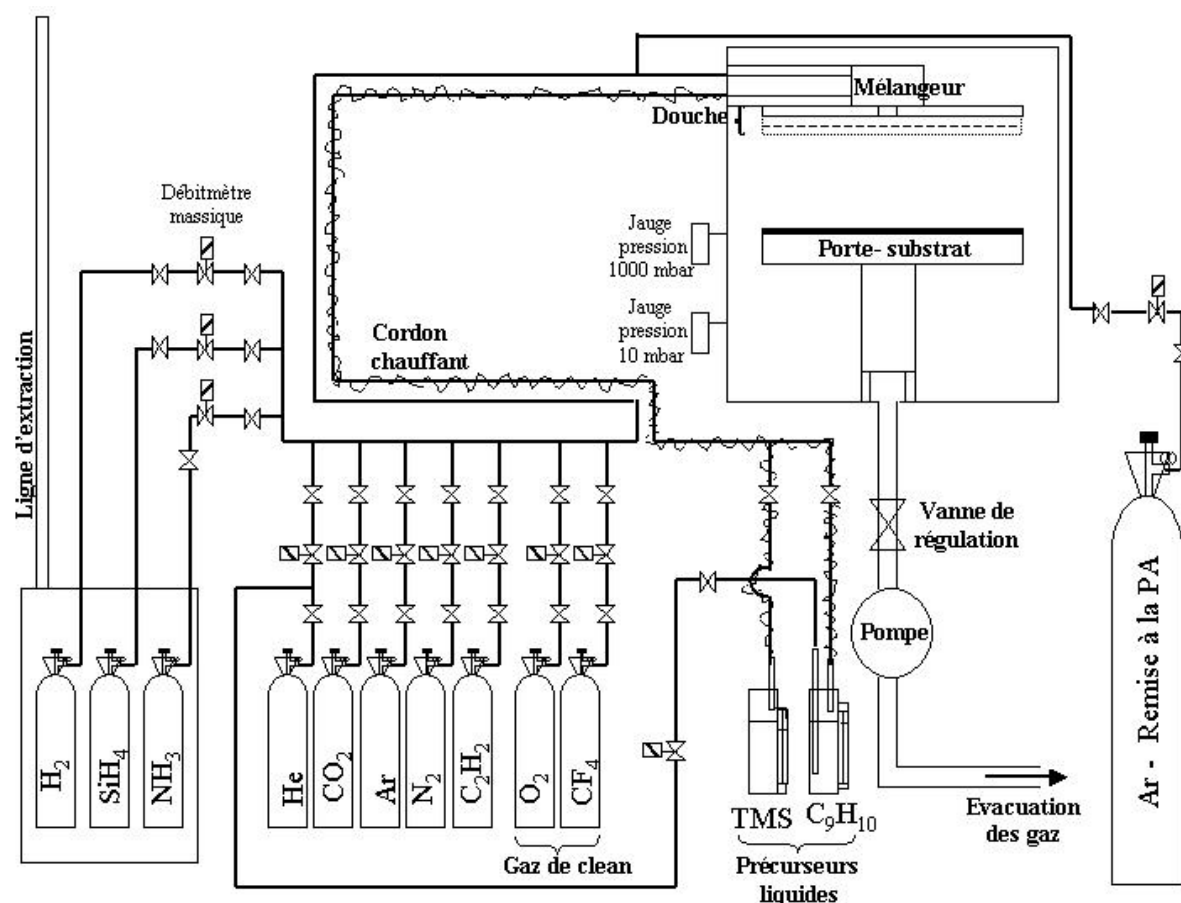


Figure 2.3 : Schéma général du système de régulation de gaz.

I.2.4 Système de régulation des gaz et de pompage

Le vide limite du réacteur est de 0,01 mbar (limite de notre jauge de pression), il est obtenu à l'aide d'une pompe primaire sèche avec un Roots, il s'agit d'une pompe Alcatel ADS 1001. Le pompage se situe sous le porte-substrat (fig.2.3). Deux jauges de pression sont utilisées, il s'agit de deux jauges à membrane MKS Baratron 122A et 124A, ayant des domaines de pression différents. La première travaille de 0 à 10 mbar, elle est utilisée pour la mesure de la pression en process, et la seconde a un domaine de travail allant de 0 à 1000 mbar, elle est utilisée pour la mesure de pression lors de la remise à la pression atmosphérique du réacteur.

Une troisième est installée à l'arrière du réacteur, il s'agit également d'une jauge à membrane MKS Baratron fonctionnant de 0 à 10 mbar. Mais celle-ci est isolée du reste du système et est utilisée uniquement pour vérifier qu'il n'y ait pas de dérive de la jauge de mesure de la pression de process.

La régulation de la pression est obtenue par l'utilisation d'une vanne tiroir de régulation, qui s'ouvre ou se ferme suivant la pression voulue. Elle peut aller de la position 0 (fermée) à la position ouvert (1000) pas à pas, ce qui permet une régulation précise en temps réel.

I.2.5 Boîte à gants

Une boîte à gants (BAG) a été adaptée afin d'effectuer le transfert des échantillons sensibles (fig.2.1). Il s'agit d'une BAG réalisée par la société JACOMEX pour le réacteur **Noémie** car directement installée sur l'enceinte de dépôt. La porte de l'enceinte est également utilisée pour fermer le sas de transfert. La BAG fonctionne avec un système de fluage en continu d'argon, la surpression est évacuée à travers un bain d'huile pour éviter les entrées d'air. Une soupape de sécurité a été installée au sommet de la BAG afin d'empêcher l'entrée de l'huile en cas de sous-pression, qui peut être due à un problème de fermeture de la porte de l'enceinte. En condition normale d'utilisation, la BAG permet de maintenir une quantité d'oxygène inférieure à 400 ppm.

I.3 Conditions opératoires

La plage de variation des paramètres concernant les gaz est rapportée dans le tableau 2.1. Les débits sont exprimés en sccm (cm^3/min) ou en slm (l/min) suivant les gaz utilisés.

Précurseurs	H ₂ (slm)	SiH ₄ (sccm)	NH ₃ (sccm)	He (sccm)	Ar (sccm)	N ₂ (slm)	CO ₂ (sccm)	C ₂ H ₂ (sccm)	TMS (sccm)	C ₉ H ₁₀ (sccm)
Plage de débit	0,15-1	10-70	4-30	210-1400	105-700	0,75-5	170-1100	15-100	2-11	105-700

Tableau 2.1 : Plage des débits des précurseurs utilisés lors des dépôts dans le réacteur.

La plage de variation des paramètres du réacteur est synthétisée dans le tableau suivant. Les différentes procédures de dépôt seront explicitées au fur et à mesure des besoins.

Paramètres	Notation	Plage de variation
Distance inter électrodes	d	30 mm
Puissance RF	P_{rf}	50-800 W
Puissance BF	P_{bf}	100-500 W
Pression	p	0,25-3 mbar
Fréquence	f_{rf}	13,56 MHz
	f_{bf}	100 kHz

Tableau 2.2 : Paramètres utilisés dans l'étude paramétrique des différents matériaux.

Les deux méthodes de caractérisation des propriétés barrières seront décrites successivement dans cette partie, ainsi que les mesures RBS réalisées sur le lithium afin de valider le « test Lithium » et obtenir une mesure de perméation.

II. Mesures de perméation

II.1 Rappel de la théorie de diffusion à travers une couche mince

A une température donnée, le transport d'une molécule de gaz à travers une membrane homogène (non poreuse) peut être décrit sous la forme d'un processus en 3 étapes (si l'on néglige la formation de couches limites) :

- condensation et solution du perméant sur la face correspondant à la plus grande pression partielle du gaz considéré (face amont)
- diffusion du gaz à travers la membrane polymère, du fait du gradient de concentration (potentiel chimique)
- évaporation du côté aval

La diffusion est le processus par lequel une petite molécule est transférée dans le système du fait de mouvements moléculaires aléatoires. Il s'agit d'un terme cinétique exprimant la mobilité du perméant. Ces phénomènes sont décrits à travers les lois de la diffusion ordinaires établies par Fick et dérivées de celles de Fourier décrivant la conduction de la chaleur. La 1^{ère} loi de Fick établit une relation de proportionnalité entre la quantité de matière traversant le matériau par unité de surface J et le gradient de concentration du diffusant normal à la section traversée (selon x).

Le taux de transfert d'une substance diffusante J , à travers une couche mince, est donc donnée par [Cra75] :

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq 2.2}$$

où D correspond au coefficient de diffusion⁴ et $\frac{\partial C}{\partial x}$ correspond au gradient de concentration normal à la section.

La diffusion des gaz se décompose en deux états, un état transitoire durant lequel les gaz diffusent de façon exponentielle à travers la couche barrière et un état permanent, durant lequel les gaz diffusent de façon linéaire. Durant l'état permanent, la concentration varie linéairement de C_1 à C_2 , et le taux de transfert est le même tout au long de la section de la membrane, il est donné par :

$$J = D \cdot \frac{(C_1 - C_2)}{l} \quad \text{Eq 2.3}$$

où l est l'épaisseur de la couche.

C_1 et C_2 ne peuvent pas être connus, mais sont liés à leur pression partielle respective p_i par l'équation 2.4. En effet, pour une pression partielle p_1 d'une espèce au sein d'un gaz (fig.2.4), une concentration C_1 s'établit sur la surface amont en fonction du coefficient de solubilité de l'espèce considérée dans le matériau (loi de Henry):

$$C_i = p_i \cdot S \quad \text{Eq 2.4}$$

où S correspond à la solubilité (ou appelé coefficient de solubilité⁵) de la substance diffusante dans le matériau.

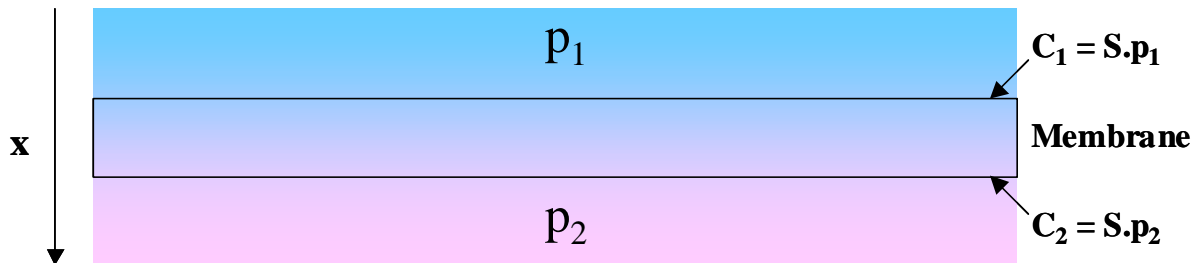


Figure 2.4 : Schéma de principe de la perméation dans un matériau.

De la même façon, une pression p_2 s'établit sur la surface aval de l'échantillon. La perméabilité totale P du gaz considéré est le produit d'un paramètre cinétique, le coefficient de diffusion D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), et d'un paramètre thermodynamique, la solubilité S ($\text{m}^3_{\text{perméant}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{membrane}} \cdot \text{p}^{-1}_{\text{amont}}$), et est donnée par :

$$P = D \cdot S \quad \text{Eq 2.5}$$

⁴ Coefficient de diffusion : propriété cinétique décrivant la mobilité des molécules dissoutes dans la membrane.

⁵ Coefficient de solubilité : propriété thermodynamique décrivant la concentration des molécules dissoutes en équilibre avec la phase gazeuse.

II.2 Grandeurs caractéristiques

II.2.1 Mesure de flux de perméation J

Lors de la mesure (fig.2.5), le flux de perméation J à travers la membrane augmente jusqu'à un flux stabilisé J. (régime permanent). En régime permanent, le flux de perméation stabilisé est lié à la perméabilité P par la relation suivante :

$$J_{\infty} = C^{te} = D \cdot \frac{C_1 - C_2}{l} = D \cdot S \cdot \frac{p_1 - p_2}{l} = P \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad \text{Eq 2.6}$$

Le flux de perméation est donc lié à la différence de pression partielle en perméant de part et d'autre du matériau, et non à la pression totale. Le régime permanent est d'autant plus long à atteindre que le film présente les caractéristiques d'une couche barrière de diffusion.

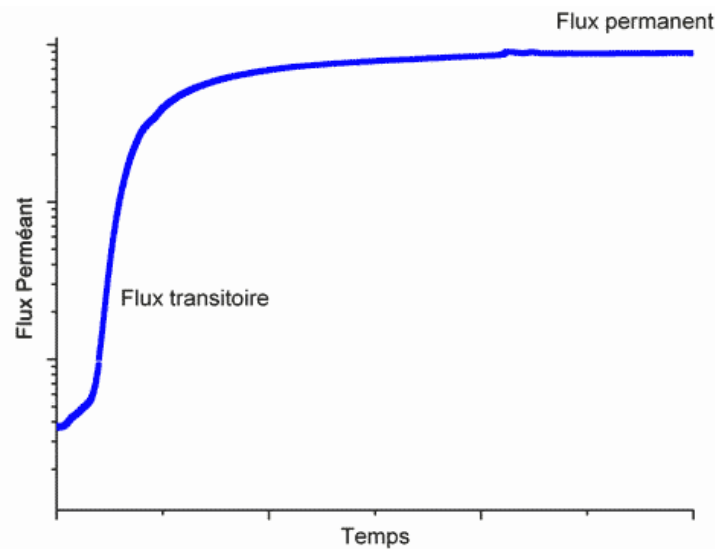


Figure 2.5 : Evolution du flux de perméation lors de la mesure.

II.2.2 Mesure du coefficient de diffusion D

L'examen du régime transitoire (fig.2.5), permet de remonter au coefficient de diffusion via la méthode dite du « time-lag ». Pour cela, la quantité cumulée de perméant ayant traversé l'échantillon, Q_t , est calculée en intégrant le signal de flux (fig.2.6). Aux temps longs, pour une concentration aval C_2 considérée comme nulle au regard de la concentration amont C_1 , ce qui correspond aux conditions de mesure, la relation est obtenue :

$$Q_t = \frac{DC_1}{l} \cdot \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad \text{Eq 2.7}$$

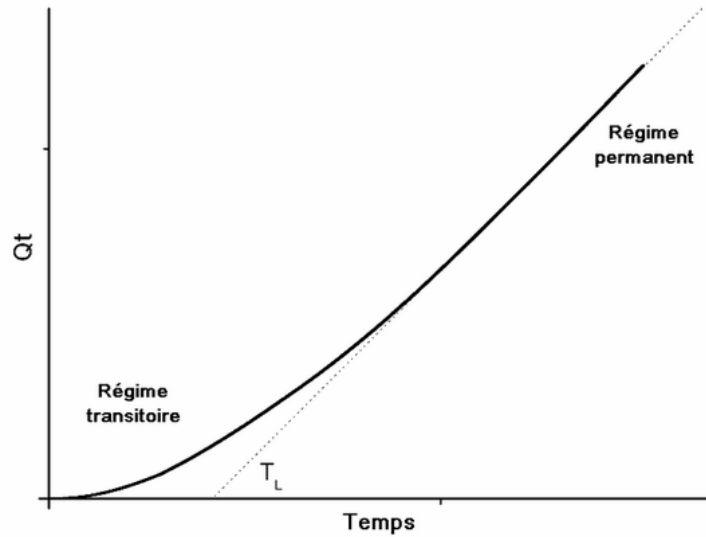


Figure 2.6 : Quantité cumulée de perméant en fonction du temps, méthode du « time-lag ».

Ainsi, l'extrapolation à Q_t nulle de la courbe de quantité cumulée de perméant en fonction du temps permet l'obtention d'un temps caractéristique, T_L , lié au coefficient de diffusion D par la relation :

$$D = \frac{l^2}{6T_L} \quad \text{Eq 2.8}$$

II.2.3 Unités

Le flux de perméation J , nommé OTR et WVTR pour l'oxygène et l'eau respectivement, représente l'élément directement lié au dispositif d'encapsulation, il est fréquemment normalisé par rapport à la surface. Il s'agit du flux en régime permanent. D'autres quantités, telle que la perméabilité et la perméance, normalisent ce flux par rapport à l'épaisseur de l'encapsulation ainsi que la pression partielle amont. La diversité des unités est parfois troublante (tableau 2.3), surtout lorsque les dimensions anglo-saxonnes entrent en ligne de compte (inch, mil,...).

L'amélioration des propriétés barrières d'un substrat par un dépôt s'exprime fréquemment en terme de BIF (Barrier Improvement Factor) qui exprime le rapport des flux stabilisés entre un substrat revêtu et le substrat seul.

	[Dimension]	Unités usuelles
Flux gazeux J	$\frac{[Quantité_{perméant}]}{[Temps]}$	$\frac{g(cm^3)^*}{jour}$
Flux gazeux J (par unité de surface)	$\frac{[Quantité_{perméant}]}{[Surface_{membrane}] \times [Temps]}$	$\frac{g(cm^3)^*}{m^2 \times jour}$
Perméance gazeuse P_e	$\frac{[Quantité_{perméant}]}{[Surface_{membrane}] \times [Temps] \times [Pression_{amont}]}$	$\frac{g(cm^3)^*}{m^2 \times jour \times atm}$
Perméabilité gazeuse P	$\frac{[Quantité_{perméant}] \times [Epaisseur_{membrane}]}{[Surface_{membrane}] \times [Temps] \times [Pression_{amont}]}$	$\frac{g(cm^3)^* \times cm}{m^2 \times jour \times atm}$

Tableau 2.3 : Tableau des différentes unités descriptives de la perméation, *les cm^3 sont utilisés pour l'eau, l'utilisation de la mole comme unité quantitative permet de s'affranchir de cette différence avec les autres gaz.

II.2.4 Appareillage

L'ensemble des lois précédemment citées considère des processus répondant à un régime idéal. Il s'agit souvent d'approximations, surtout pour les gaz à fortes interactions avec le matériau, telle que la vapeur d'eau. La mesure d'un flux dans des conditions données de pression, de température et d'hygrométrie, au plus proche de l'application, reste le meilleur indicateur.

Le principe de tout test de perméation consiste à fixer la pression partielle en perméant sur une des faces de l'échantillon (face amont) et à mesurer le flux de gaz traversant l'éprouvette du côté aval. La condition de pression partielle nulle ou négligeable, du côté aval, pour le gaz considéré doit être respectée. Il existe plusieurs normes, les éléments importants à considérer sont la pression partielle du gaz en amont, l'hygrométrie relative RH (qui indiquera la pression partielle pour les mesures eau) et la température. Le schéma de principe de la mesure de perméation est donné sur la figure 2.7.

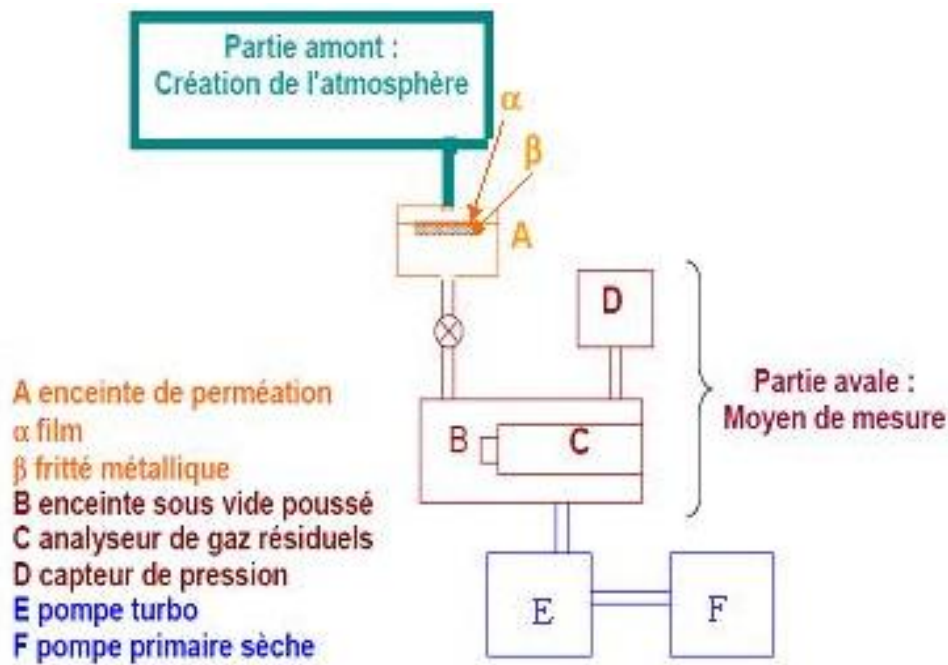


Figure 2.7 : Schéma simplifié de la mesure de perméation.

Les éprouvettes finales sont des disques de diamètre 50 mm (α). La mise en place d'un vide secondaire à l'aide d'un pompage turbo (E) maintient une pression partielle avale négligeable en perméant. Un spectromètre de masse (C) permet de suivre l'ionisation des différentes masses correspondant aux pressions partielles des gaz résiduels présents dans l'enceinte à vide.

Durant la mesure, la pression partielle du gaz traversant l'échantillon augmente jusqu'à se stabiliser au régime permanent à une pression qui reste négligeable au regard de la pression amont. L'appareil, conçu pour mesurer de faibles flux, utilise des éléments isotopiques (eau deutérée et $^{18}\text{O}_2$) afin de diminuer le bruit de fond et ainsi améliorer la sensibilité au regard de l'eau et de l' $^{18}\text{O}_2$.

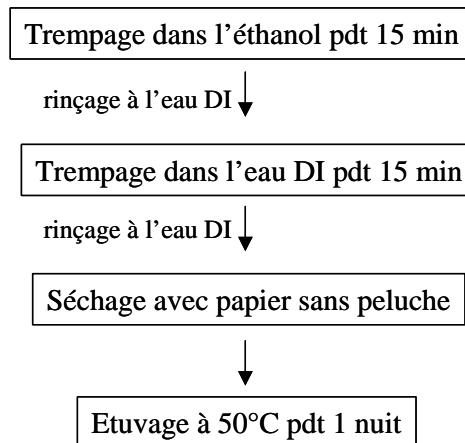
Trois types de mesures sont possibles : une mesure en hélium, une mesure hélium en atmosphère humide permettant d'obtenir l'observation des signaux de l'eau et enfin une mesure en oxygène. L'atmosphère hélium est établie en injectant le gaz dans le circuit amont. La pression est contrôlée manuellement et mesurée avec une jauge.

Les atmosphères humides impliquent de contrôler l'hygrométrie. Pour cela, l'hélium est préalablement injecté dans une enceinte contenant un godet d'eau. L'enceinte est alors close afin de laisser s'équilibrer l'hygrométrie (à 100% d'hygrométrie relative pour de l'eau seule ou 80% pour une solution saline NaCl saturée) durant au minimum 6h. Cette atmosphère est injectée à t_0 sur la face amont de la membrane avec un volume de détente relativement faible. La température de mesure est fixée à 23°C (pièce climatisée), le t ne dépasse pas $\pm 1^\circ\text{C}$.

Des essais de mesures de perméation à l'oxygène (OTR) ont également été faits sur un perméamètre MOCON Oxtran modèle 2/61. L'aire mesurée est de 10 cm² à 23°C, à une humidité résiduelle de 20%.

II.2.5 Préparation des échantillons

Les échantillons étudiés sont constitués d'un substrat PET de 50 microns (Mélinox 501 de Dupont Beijing), recouvert d'une couche de titane de 50 nm d'épaisseur (pour les mesures SiO_x), sur lesquels sont effectués les dépôts. Les substrats PET subissent tous le protocole de nettoyage suivant :



La couche de titane est déposée par pulvérisation (PVD). Elle a été rajoutée car, lors de l'utilisation d'un plasma basse fréquence, le substrat isolant ne permet pas d'évacuer les charges qui s'accumulent alors à la surface de l'échantillon. Ceci engendre une modification de la chimie ou de la physique (par la répulsion des ions par exemple) de surface de l'échantillon et donc une modification de la nature des matériaux, ce qui se traduit par des dépôts poudreux inhomogènes. L'utilisation d'une couche conductrice reliée au porte-substrat lors du dépôt permet de supprimer ce problème

	Matériau	Conditions	Epaisseur (nm)	OTR ($\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{j}$)
1	PET		50 μm	10
2	SiO_x/Ar	5 x 200 nm	1000	1,63
3	SiO_x/Ar	5 x 200 nm	1000	1,17
4	SiO_x/Ar	10 x 100 nm	1000	1,97

Tableau 2.4 : Mesures OTR obtenues par un perméamètre MOCON.

Des mesures OTR, à partir d'un perméamètre MOCON sur les multicouches SiO_x déposés directement sur PET, ont été faites. Les valeurs de perméation à l'oxygène, données dans le tableau 2.4, sont quasiment les mêmes, quel que soit l'empilement testé. Elles varient de 1,17 à 1,97 $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{j}$.

Cette faible variation entre les échantillons indique que des défauts dans la couche sont présents. Ces échantillons ayant été faits directement sur PET, la couche déposée n'est pas homogène et il en résulte un niveau de barrière médiocre.

III. Test lithium

III.1 Théorie

Le lithium est un matériau très sensible à l'atmosphère. Il réagit avec l'eau de manière violente à température ambiante pour former du LiOH (éq.2.9), il réagit également avec l'oxygène en température ($>100^{\circ}\text{C}$) pour former du Li_2O (éq.2.10) [Car00, Fol93]:



Le lithium métal a une réactivité assez faible en comparaison avec le lithium évaporé. Le lithium réagit également avec l'azote à température ambiante, en formant une couche grise Li_3N de passivation (éq.2.11) [Gab83, Obe97].



Quand le lithium s'oxyde, sa masse augmente et cette évolution dans le temps est contrôlée par des mesures de reprise en masse. Cette mesure correspond à une mesure cumulative des espèces oxydantes (O_2 et H_2O) qui traversent la couche. La représentation de cette mesure en fonction du temps (fig.2.8) se décompose en trois parties : les deux premières correspondent aux états transitoire et permanent, durant lesquels les gaz diffusent à travers la couche barrière et oxydent le lithium. La troisième partie de la courbe correspond à un état de saturation où la dégradation du lithium est totale.

L'état transitoire correspond à un état durant lequel les gaz commencent à diffuser à travers la couche en s'introduisant rapidement par les défauts. Cet état est difficilement modélisable. Dans l'état permanent, l'évolution de la masse est constante car les taux de transmission de l'oxygène et de la vapeur d'eau sont constants à travers la couche barrière. Il s'agit d'un régime quasi linéaire, qui peut être décrit par une simple équation (éq.2.12):

$$\text{masse} = t + \quad \text{Eq 2.12}$$

où t correspond au temps.

L'état permanent est un état où les taux de transmission des gaz sont constants, il commence quand la couche barrière est « saturée », c'est-à-dire lorsque les gaz pénètrent non seulement par les défauts mais également par le réseau du matériau et que le flux de gaz arrivant sur le lithium est constant.

La pente peut être directement corrélée au taux de transmission de la couche. Plus la pente est petite et plus le matériau se comporte comme une barrière de diffusion.

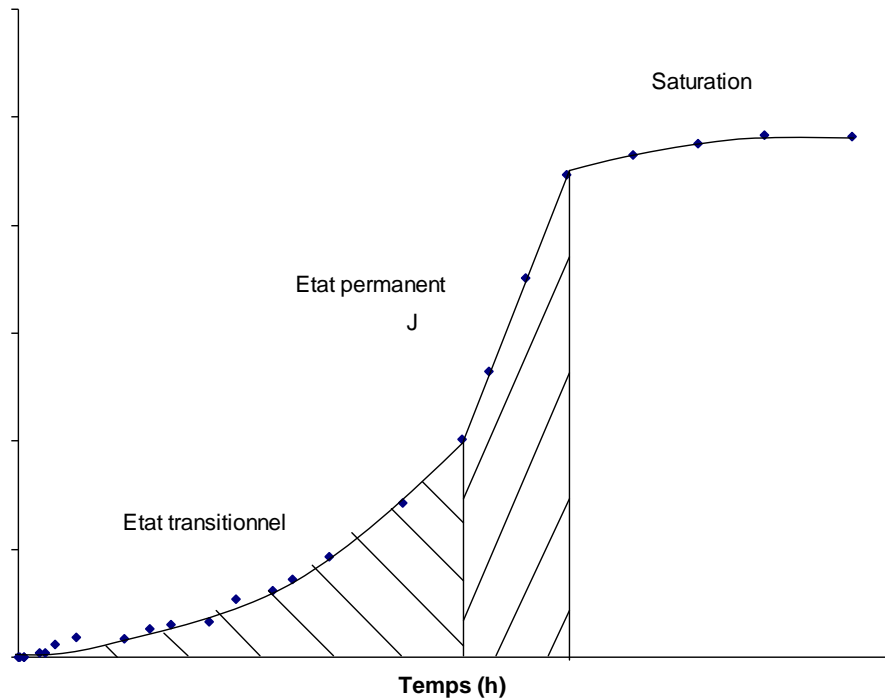


Figure 2.8 : Représentation typique de l'évolution de la reprise en masse en fonction du temps.

Durant ces mesures en enceinte climatique et à l'air ambiant, la pression partielle des espèces oxydantes au sommet de l'échantillon, p_1 , est maintenue constante. On considère également que la concentration sur la face en regard du lithium, est maintenue à zéro car la réactivité avec le lithium est très forte. D'après la méthode dite du « time-lag » (eq.2.8), la partie linéaire, dans le tracé de la reprise en masse du lithium, a donc une pente qui correspond à :

$$\alpha = \frac{D \cdot C_1}{l} = \frac{D \cdot S \cdot p_1}{l} = P \cdot \frac{p_1}{l} \quad \text{Eq 2.13}$$

où P est la perméabilité du matériau.

III.2 Dispositif expérimental

Les systèmes d'encapsulation sont divisés en deux parties (fig.2.9):

- une couche de parylène ou de carbone amorphe en tant que couche de planarisation afin d'avoir une couche conforme passivante
- et une couche ou un multicouche de matériau(x) barrière(s).

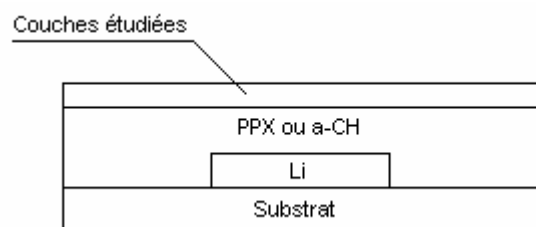


Figure 2.9 : Représentation du système d'encapsulation des plots de Li.

La couche de passivation et de planarisation sert également à protéger les dispositifs des espèces actives du plasma. En effet, des essais d'encapsulation à partir de matériaux SiO_x et SiN_x ont été effectués directement sur les dispositifs. Dans le cas de dispositif intégrant du lithium, celui-ci est dégradé durant le dépôt. Les essais faits directement sur des cellules solaires organiques montrent également une dégradation visuelle des polymères, sûrement due à l'exposition aux UV présents dans le plasma.

Les couches de parylène et celles d'encapsulation ne sont pas effectuées dans une même enceinte de dépôt, le transport entre les différents points de passage des plaques de test est effectué dans une boîte de transfert étanche. Il s'agit de plaques usinées en métal séparées par un joint que l'on écrase avec trois visse de serrage. Le lithium est déposé par évaporation sur un substrat de silicium recouvert d'un empilement $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ déposé par LPCVD, servant de couche barrière à la diffusion du lithium dans la plaquette de Si. Une fine couche de SiOC (environ 100 nm) permet une pré-encapsulation, nécessaire au placement des échantillons dans l'enceinte de dépôt du parylène. Elle est obtenue par PECVD à partir d'un précurseur HMDSO (hexaméthyldisiloxane) de formule $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$. Le dépôt de parylène est effectué à température ambiante. Le dimère de base est d'abord vaporisé à 150°C pour former un gaz de molécules dimères, qui subit une pyrolyse à 650°C pour produire un gaz contenant le monomère. Celui-ci est alors envoyé dans la chambre de dépôt où il se recondense et polymérise sur les parois froides pour former un film de parylène. Il s'agit d'un dépôt de 5 μm , l'épaisseur a été optimisée pour permettre le meilleur recouvrement des plots de lithium.

Dans un premier temps, les mesures de reprise en masse ont été effectuées en laissant vieillir les échantillons à l'air libre. En améliorant les performances, ces mesures sont devenues trop longues, nous avons donc choisi de mettre les échantillons en enceinte climatique à 85°C et 85% d'humidité.

IV. Dégradation du lithium

Afin d'obtenir une valeur quantitative de perméation en eau et/ou en oxygène, il faut connaître la part de chacun dans l'oxydation du lithium. Pour cela, nous avons effectué des mesures RBS afin d'observer l'évolution de deux pics oxygène, l'oxygène isotopique ^{18}O et ^{16}O venant d' H_2O et ainsi différencier l'évolution due à l'eau et celle due à l'oxygène.

IV.1 Principe des mesures RBS

La méthode d'analyse par faisceau d'ions par rétrodiffusion élastique d'ions (RBS) repose sur la diffusion élastique de l'ion incident sur l'atome cible avec conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système projectile-cible [Tro]. Cette méthode permet de déterminer le nombre et l'énergie des ions rétrodiffusés après interaction avec l'échantillon. Ceci permet ainsi

remonter aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires en fonction de la profondeur d'échantillon sondé.

Le principe de cette technique repose sur l'utilisation du phénomène de diffusion élastique que subissent les particules incidentes lorsqu'elles pénètrent dans le champ coulombien des noyaux contenus dans la cible.

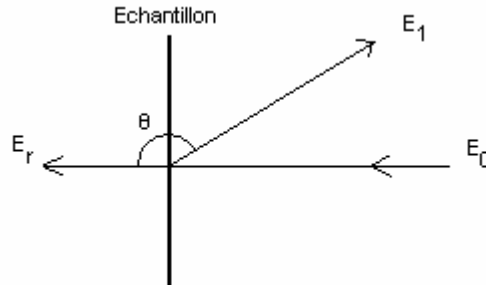


Figure 2.10 : Schéma de principe de la rétrodiffusion.

Des ions $^4\text{He}^+$ ou des deutons D^+ sont envoyés sur la cible (un échantillon) avec une énergie donnée E_0 dans une gamme d'énergie de 0.15 à 3 MeV (fig.2.10). Lorsque l'ion entre en collision avec un atome de la cible, le noyau cible diffuse élastiquement avec une énergie E_1 , qui est inférieure à E_0 car une partie de l'énergie est transmise au noyau cible qui recule avec une énergie E_r . L'énergie de la particule rétrodiffusée est donnée par :

$$E_1 = k^2 E_0 \quad \text{Eq 2.14}$$

où k est le facteur cinématique, qui est proportionnel au rapport entre l'énergie du projectile après et avant la collision avec l'atome cible. Il est donné par l'expression suivante :

$$k = \frac{m_1 \cos\theta + (m_2^2 - m_1^2 \sin^2\theta)^{1/2}}{m_1 + m_2} \quad \text{Eq 2.15}$$

avec m_1 la masse de la particule incidente et m_2 celle de l'atome cible, étant l'angle de détection.

Or pour un angle de détection donné, E_1 est entièrement déterminé par E_0 , m_1 et m_2 . La mesure de E_1 permet donc l'identification du noyau diffuseur car on connaît m_2 . Quand m_2 augmente, E_1 tend vers E_0 .

La plus grande énergie transférée correspond à la collision frontale qui donne une diffusion à 180° , cette diffusion n'est possible que pour des ions incidents plus légers que les noyaux cibles. Si l'échantillon cible est mince, chaque élément contenu dans la cible va donner lieu à une raie fine sur le spectre RBS. Si la cible est épaisse, les particules incidentes subissent un freinage avant d'être diffusées et les raies s'élargissent, ceci pouvant donner un fond continu. C'est le cas pour les cibles d'épaisseur supérieure à la moitié du parcours total des particules à travers la couche avec un angle $>90^\circ$.

A partir d'un spectre RBS (fig.2.11), l'épaisseur d'un film mince homogène peut être déterminée par approximation de l'énergie de surface.

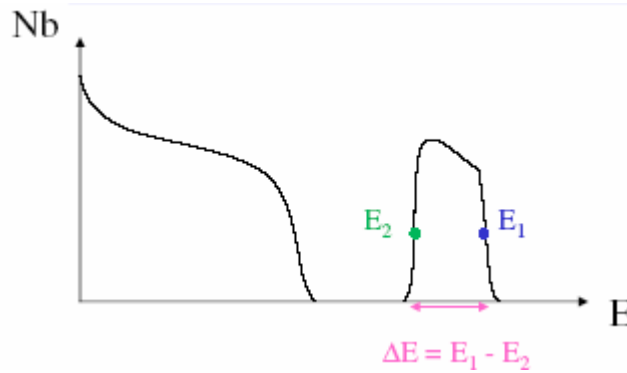


Figure 2.11 : Détermination de l'épaisseur sur un spectre RBS.

D'après la formule suivante, la différence d'énergie ΔE est reliée à l'épaisseur du film x :

$$\Delta E = \Delta x \left[k \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{|\cos(\pi - \theta)|} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{k.E_0} \right] \quad \text{Eq 2.16}$$

Les mesures RBS permettent de suivre l'évolution des éléments plus lourds que l'ion utilisé, nous pourrions donc suivre les changements en oxygène et en lithium.

IV.2 Dispositif expérimental

Les essais RBS ont été effectués au Laboratoire Van de Graff sur l'accélérateur « Yvette » (fig.2.12). Les mesures ont été effectuées dans un premier temps en hélions ($^4\text{He}^+$) puis en deutons (D^+). L'énergie des particules incidentes est de 1 MeV, l'angle de rétrodiffusion est de 150° .

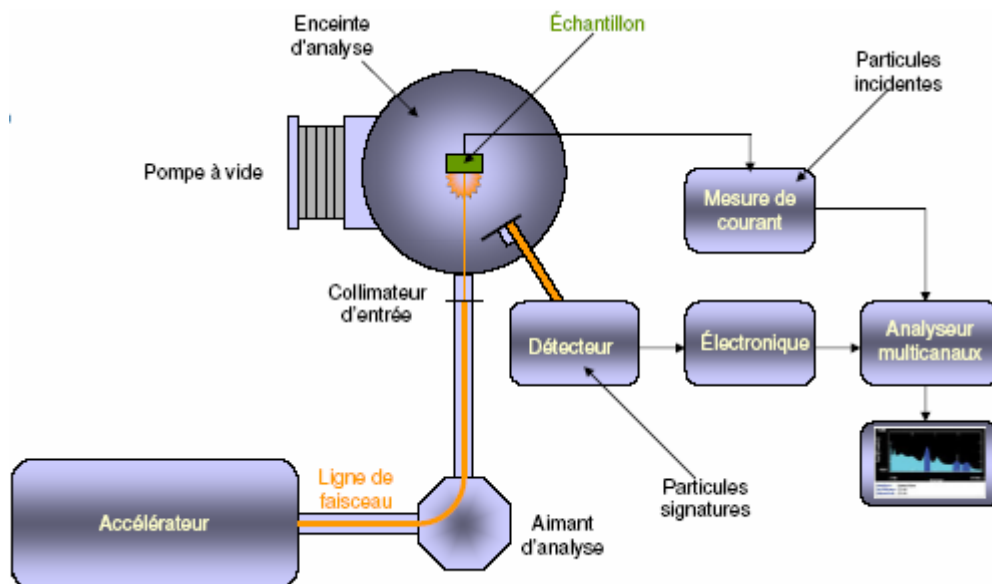


Figure 2.12 : Schéma du dispositif expérimental.

IV.3 Protocole expérimental

Dans un premier temps, les mesures ont été effectuées sur du lithium métallique en ruban pour des problèmes de transport d'échantillons. Le ruban Li est moins réactif qu'un plot de Li évaporé, mais subit les mêmes processus de dégradation. Dans un second temps, des essais comparatifs, entre le ruban Li et des plots de lithium évaporés sur des substrats de carbone vitreux, ont été effectués. Le banc d'essai utilisé pour les expériences de trempage est représenté sur la figure 2.13.

Un échantillon de Li (métal et/ou évaporé) est mesuré au temps t_0 pour connaître son état d'oxydation initial, puis il est placé, avec l'aide d'une valise de transfert étanche, dans la chambre de trempage, où il est soumis à une atmosphère contrôlée ($^{18}\text{O}_2$, H_2O ou $^{18}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) pendant un temps t . Après ce temps t , une mesure RBS est effectuée sur l'échantillon.

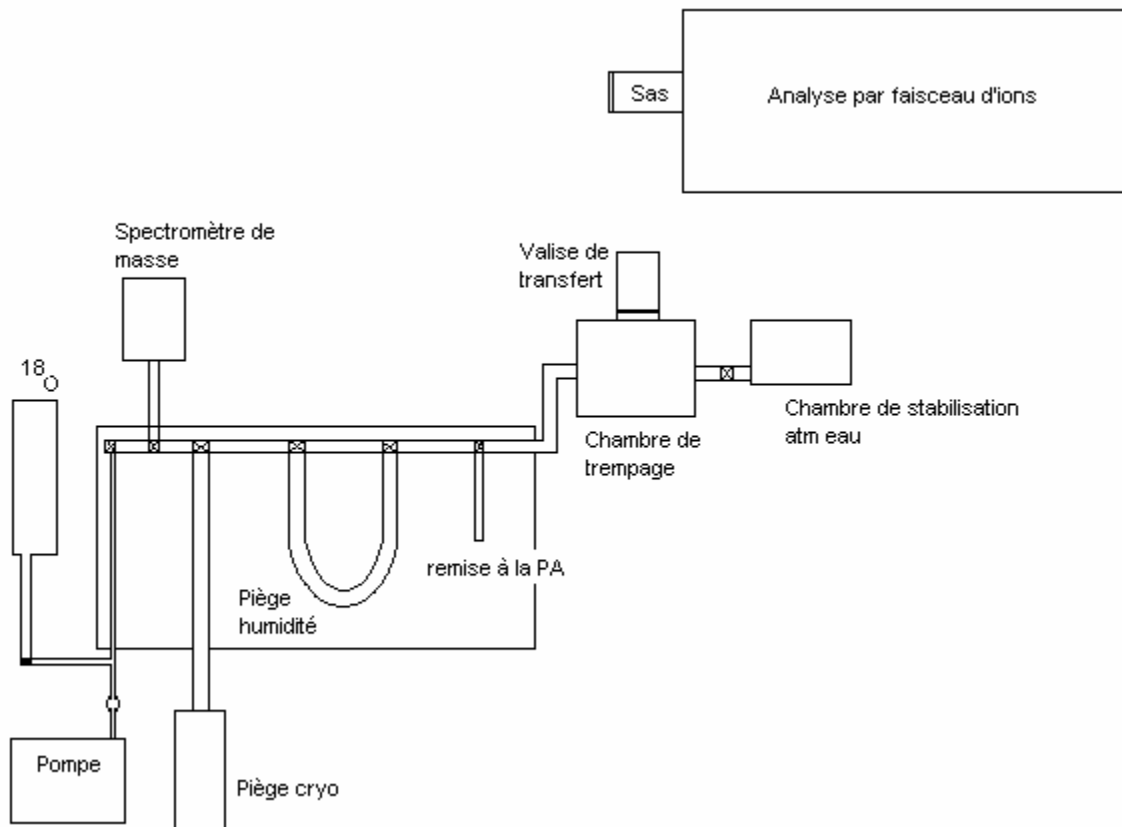


Figure 2.13 : Schéma de principe de l'expérience de dégradation du lithium.

IV.4 Contribution relative de l'oxygène et de la vapeur d'eau

L'observation des pics oxygène permet de différencier l'évolution due à l'eau et celle due à l'oxygène, en effet deux pics distincts apparaissent sur le spectre : un correspondant à l'oxygène isotopique ^{18}O et un correspondant à l' ^{16}O venant d' H_2O .

IV.4.1 Contribution de l'oxygène

IV.4.1.a Essai à 25°C

Les premiers essais effectués afin de calibrer les temps de trempage à température ambiante ont été reportés dans le tableau 2.5. Ces essais ont été effectués sur du lithium métal à 25°C avec des ions $^4\text{He}^+$. Les spectres RBS de la figure 2.14 présentent l'évolution du spectre d'un échantillon de lithium métal après différents temps de trempage dans deux atmosphères $^{18}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Au temps initial (spectre noir), un pic ^{16}O est observé, correspondant à la contamination initiale du lithium.

Ces premiers essais montrent que le lithium métal est peu réactif à l'oxygène par rapport à la vapeur d'eau. En effet, à temps de trempage identique, dans une atmosphère en $^{18}\text{O}_2$ seul, l'échantillon de Li ne change pas et le pic d' ^{18}O n'apparaît pas (spectres rouge et vert), tandis qu'en atmosphère $^{18}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ avec une hygrométrie d'environ 16,5 %⁶, le pic ^{16}O évolue fortement. L'élargissement du pic observé vers les basses énergies est typique de la diffusion puis de la réaction de l' ^{16}O avec le lithium en profondeur.

	Temps de trempage (min)	Pression (Torr)	Température (°C)	Observation RBS
$^{18}\text{O}_2$	5	106,6	25	Pas ou très peu de changements
$^{18}\text{O}_2$	15	105,6	25	Pas ou très peu de changements
$^{18}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	10	108,5	25	Augmentation importante du pic ^{16}O

Tableau 2.5 : Changements observés en fonction des temps de trempage et des conditions expérimentales.

A première vue, la part de l'oxygène dans la dégradation du lithium métal est négligeable par rapport à celle de l'eau. Ceci semble indiquer que la pente de la reprise en masse des échantillons de lithium encapsulés est quasi-équivalente à la perméation à la vapeur d'eau à température ambiante.

⁶ L'humidité relative (ou hygrométrie) est obtenue à partir des équations 19 et 20. D'après l'équation 20, $p_{\text{sat}}(25^\circ\text{C})$ est égale à 0,031 atm. La pression p est donnée par la différence des mesures de pression dans le tableau 4 et est égale à 3,9 torr (la pression en $^{18}\text{O}_2$ est de 104,6 après les deux premiers temps de trempage). En appliquant la formule de l'équation 20, une humidité relative de 16,55% est obtenue à 25°C.

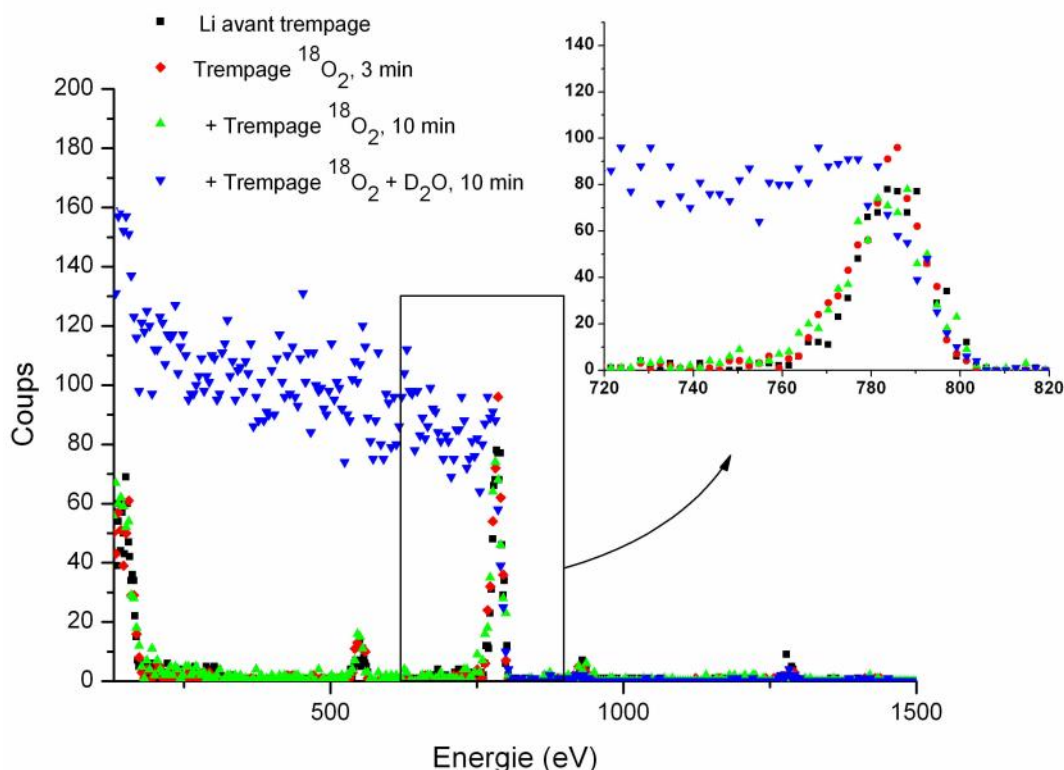


Figure 2.14 : Spectre RBS obtenu pour un échantillon de Li trempé dans une atmosphère contrôlée.

Des essais complémentaires sur du ruban de lithium ainsi que sur des plots de lithium évaporés de 200 nm d'épaisseur déposés sur du carbone vitreux ont été faits en D^+ .

Afin de déterminer s'il y a ou non réaction du lithium avec l'oxygène, ces essais ont été effectués en atmosphère $^{18}O_2$ avec des temps plus longs. A température ambiante, nous avons effectué un temps de trempage de 30 min en atmosphère $^{18}O_2$ à 25°C simultanément sur un morceau de lithium métal et sur un plot de lithium évaporé, afin de compléter les résultats précédents (IV.4). Les deux échantillons n'ont subi aucun changement de leurs spectres RBS ce qui corrobore les résultats précédents. Le lithium évaporé, malgré sa réactivité accrue, est très peu sensible à l'oxygène à température ambiante.

IV.4.1.b Essai à 85°C

Ces échantillons ont été soumis à une atmosphère $^{18}O_2$ à une température de 85°C, température de test des encapsulations en enceinte climatique. Comme le montrent les spectres RBS suivants obtenus en D^+ (ceci explique le décalage en énergie des spectres obtenus par rapport aux spectres précédents), aucun changement n'apparaît sur le ruban de lithium (fig.2.15a). En revanche, le spectre de l'échantillon Li/C se modifie fortement (fig.2.15b). Celui-ci s'oxyde avec l'oxygène en température, cette différence notable avec le lithium métallique pourrait être attribuée au changement structural entre le lithium évaporé et le lithium métal.

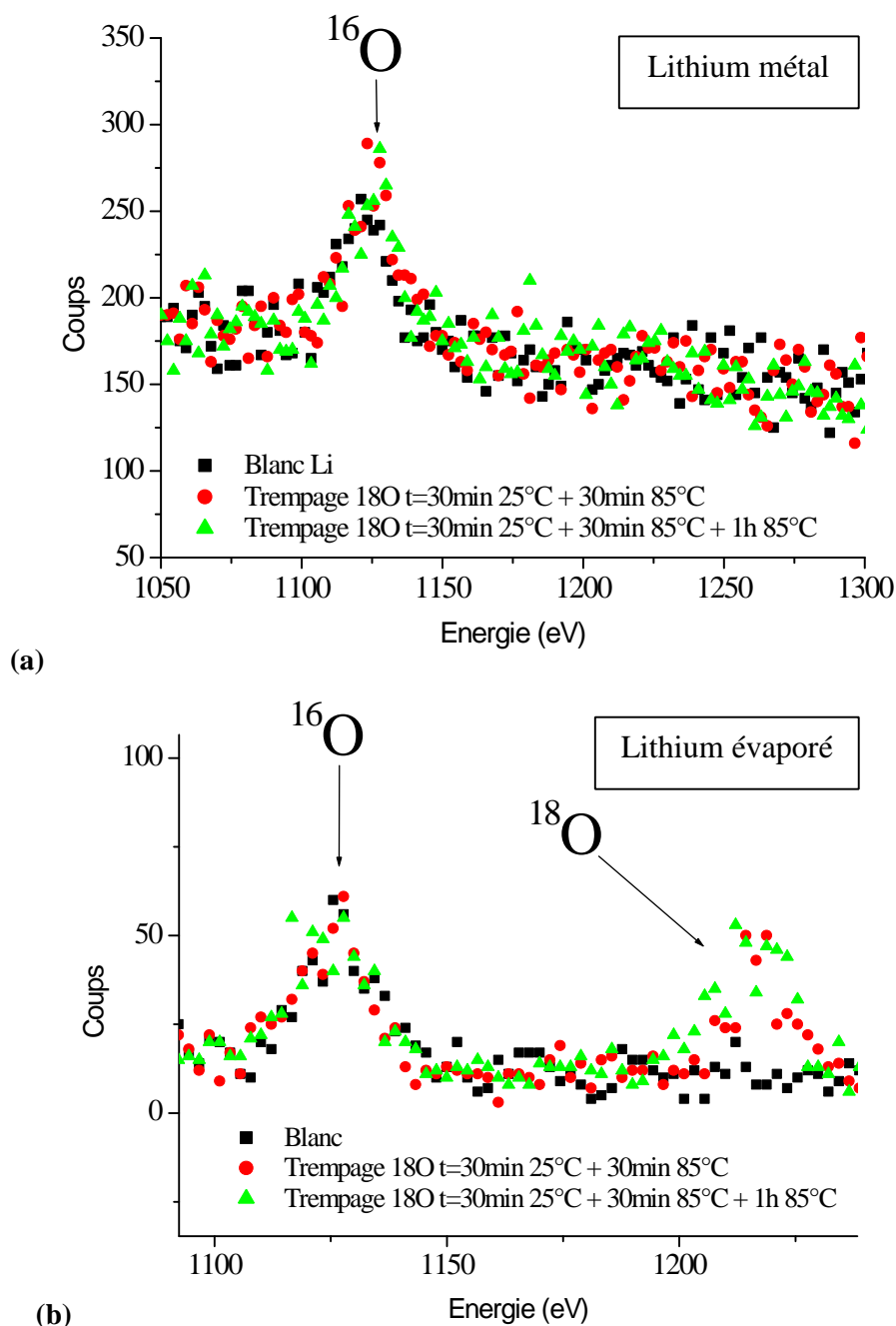


Figure 2.15 : Spectres RBS obtenus pour un échantillon de ruban Li métal (a) et de Li évaporé sur un substrat de carbone vitreux (b), trempé dans une atmosphère contrôlée en $^{18}\text{O}_2$ à 85°C.

Au bout d'une 1/2h de trempage, l' ^{18}O a diffusé sur une profondeur d'environ 78 nm, ce qui donne approximativement une vitesse de diffusion de 2,6 nm/min (tableau 2.6). Pour un temps de trempage d'1h^{1/2}, le pic ^{18}O augmente encore mais peu en comparaison du spectre obtenu à 1/2h de trempage. Cette observation s'explique par de la saturation de l'échantillon de lithium évaporé. En effet, à partir de l'estimation de la vitesse de diffusion, au bout d'une heure et demi de trempage, cette épaisseur devrait atteindre environ 230 nm. Mais étant donné qu'à l'état initial, la moitié de l'épaisseur totale était déjà oxydée (l' ^{16}O a diffusé sur une épaisseur de 104 nm), l' ^{18}O n'a donc pu diffuser que sur l'épaisseur de lithium pouvant réagir (103 nm), comme le montre la figure 2.15b.

	t_0		30 min ^{18}O 25°C		30 min ^{18}O 85°C		1h30 ^{18}O 85°C	
	^{16}O	^{18}O	^{16}O	^{18}O	^{16}O	^{18}O	^{16}O	^{18}O
Li/C	104	0	104	0	104	78	104	103
Li métal	120	0	120	0	120	0	120	0

Tableau 2.6 : Profondeur de diffusion de l'oxygène ^{16}O et ^{18}O (nm) pour différents temps de trempage en atmosphère $^{18}\text{O}_2$.

IV.4.2 Contribution en H_2O

Un morceau de lithium métal et un dépôt Li/C, ont été trempés dans une atmosphère en eau seule à température ambiante (25°C). Sur l'échantillon de lithium évaporé, nous n'observons pas de changement ce qui signifie que celui-ci est déjà saturé.

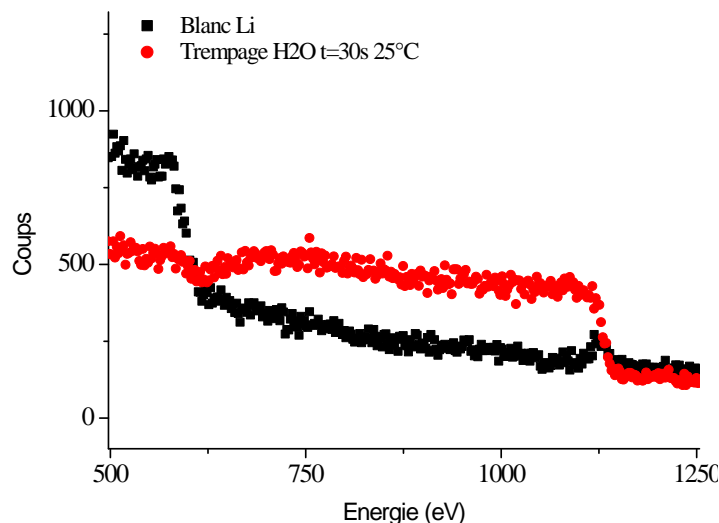


Figure 2.16 : Spectre RBS obtenu pour un échantillon de ruban Li métal trempé dans une atmosphère contrôlée en H_2O à 25°C.

Dans le cas du Li métal, le pic augmente et s'élargit vers les basses énergies comme le montre la figure 2.16. D'après les mesures de profondeur de l'oxygène à partir du pic RBS, la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau H_2O serait d'environ 45 nm/s, soit 2,7 $\mu\text{m}/\text{min}$.

	t_0	30s H_2O 25°C
Li/C	130	130
Li métal	96	1460

Tableau 2.7 : Profondeur du pic ^{16}O (nm) pour un trempage à 25°C dans H_2O .

Des essais ont été faits en température (85°C) sur l'échantillon de lithium métal. En température, la diffusion est accélérée et les temps de trempage deviennent trop courts. Nous n'avons pas pu obtenir de vitesse de diffusion.

IV.5 Conclusion

Ces mesures RBS ont permis de mettre en évidence la part de la vapeur d'eau et de l'oxygène dans la dégradation du lithium. Les essais effectués en atmosphère $^{18}\text{O}_2$ ont montré qu'à température ambiante le lithium, qu'il soit métallique ou évaporé, ne réagit pas avec l'oxygène. Par contre à 85°C, en atmosphère $^{18}\text{O}_2$, le lithium évaporé, plus réactif que le lithium métal, réagit avec une vitesse de diffusion de l'oxygène dans la couche d'environ 3 nm/min.

Les essais effectués en atmosphère H_2O sur le lithium métal ont permis de mettre en évidence que celui-ci réagit rapidement à température ambiante, avec une vitesse de diffusion mille fois supérieure à celle de l'oxygène (2,7 $\mu\text{m}/\text{min}$). Un essai en $^{18}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ à 85°C, avec un temps très court, a été fait. Malheureusement le lithium évaporé sur un substrat de carbone vitreux étant déjà saturé, nous n'avons pas pu vérifier si l' ^{18}O pouvait intervenir dans l'oxydation du lithium en présence d'eau. Toutefois, au vu des vitesses de diffusion observées en ^{18}O sur Li/C et en H_2O sur Li, et en supposant que la vitesse de diffusion d' H_2O dans Li/C soit égale ou supérieure à celle obtenue sur Li, l'oxygène ne devrait pas ou quasiment pas intervenir dans la dégradation du lithium évaporé.

En conclusion, la part de l'oxygène dans la dégradation du lithium est nulle à température ambiante. A 85°C, elle est considérée comme négligeable par rapport à celle de l'eau car à cette différence de vitesses de diffusion estimées, il faudrait rajouter la différence d'hygrométrie entre la chambre de trempage (environ 16,5%) et l'enceinte climatique (85%), qui accélère encore l'effet de la vapeur d'eau par rapport à l'oxygène. Ce qui signifie que la pente de la reprise en masse dans les essais d'encapsulation en enceinte climatique est essentiellement liée à la perméation à la vapeur d'eau. Elle est donc équivalente à un WVTR.

V. Mesure d'une valeur de perméation par le « test lithium »

V.1 Méthodes

D'après les études précédentes, la pente α est directement proportionnelle à une valeur du taux de transmission à la vapeur d'eau (WVTR) du système déposé sur les plots de lithium. En effet, les courbes de reprise en masse représentent l'évolution d'une quantité par unité de surface ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) en fonction du temps (h). Donc à partir de la pente, en convertissant les unités en $\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$, le WVTR est obtenu dans les conditions de mesures (généralement à 85°C et 85%RH) :

$$\text{WVTR} = 24 \times 10^{-2} \times \alpha \quad \text{Eq 2.17}$$

La perméance P_e est obtenue en normalisant par la pression amont, d'après l'équation 2.17, son unité est en $\text{g}/\text{m}^2/\text{j}/\text{atm}$.

$$P_e = \frac{24 \times 10^{-2} \times \alpha}{P_{\text{amont}}} \quad \text{Eq 2.18}$$

où p_{amont} est déterminée à partir de la formule suivante : $\%RH = \frac{P}{p_{\text{sat}}(T)} \times 100$ **Eq 2.19**

p_{sat} est la pression partielle de saturation de la vapeur d'eau à la température T , dans les conditions de l'enceinte climatique, celle-ci est donnée par la formule de Rankine (équ.2.20), qui donne la pression partielle de saturation de la vapeur d'eau en fonction de la température pour une gamme allant de 5 à 140°C.

$$\ln p_{\text{sat}} = 13,7 - \frac{5120}{T} \text{ où } T \text{ est en } ^\circ\text{K} \quad \text{Eq 2.20}$$

Enfin la perméabilité à la vapeur d'eau P est obtenue à partir de l'équation 2.13 en normalisant par l'épaisseur de la couche barrière, et est donnée par l'équation 2.21 en unité $\text{g}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{j}/\text{atm}$:

$$P = 24 \times 10^{-2} \times \alpha \cdot \frac{l}{p_{\text{amont}}} \text{ où } l \text{ est l'épaisseur en } \mu\text{m} \quad \text{Eq 2.21}$$

V.2 Calcul d'erreur

V.2.1 Erreur de mesure

Le calcul d'erreur a été fait sur un empilement multicouche SiO_x de 5 couches ayant chacune une épaisseur de 200 nm afin d'estimer l'erreur de mesure de la pente α . Pour chaque temps, trois à six mesures de reprise en masse ont été faites, ceci permet d'obtenir une valeur moyenne ainsi qu'un écart type pour chacun des points. Le point à t_0 a également une erreur. Or puisqu'il s'agit d'une mesure cumulative où seule la pente nous intéresse et que cette erreur est fixe, celle-ci est négligée et la courbe de la figure 2.17 est obtenue.

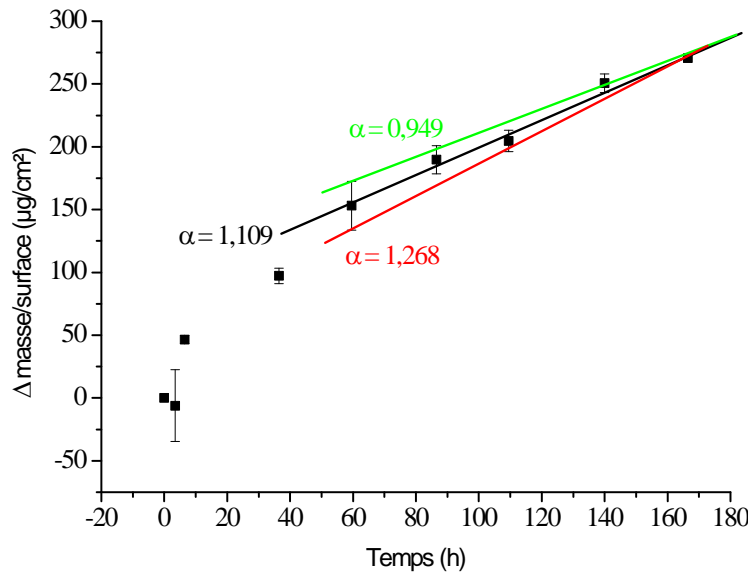


Figure 2.17 : Calcul de l'erreur sur la pente. La pente noire correspond à la valeur moyenne, la pente verte correspond au minimum et la pente rouge correspond au maximum.

A partir de cette courbe, la pente α moyenne est obtenue (ici 1.109), ainsi que les pentes maximale et minimale. L'écart type de la pente est donc de $\pm 0,159$, ce qui correspond à une erreur d'environ $\pm 14,3\%$. Par la suite, la pente moyenne sera considérée comme étant la pente α , l'erreur étant dépendante de l'appareil de mesure, nous considérerons que celle-ci est la même pour tous nos essais d'encapsulation.

V.2.2 Erreur sur l'état initial des plots

L'état initial des plots de lithium joue également un rôle non négligeable dans l'aspect des courbes de reprise en masse. Sur la figure 2.18, les courbes de reprise en masse pour deux états initiaux différents des plots sont représentées. Dans le cas des plots abîmés⁷, l'élévation de la courbe est très rapide puis se stabilise, alors que dans le cas des plots habituels, la reprise en masse est régulière. Le calcul des pentes de reprises en masse donne des résultats très différents, dans le cas des plots abîmés, la partie linéaire correspond plutôt à la saturation des plots de lithium. La pente est multipliée par 5 suivant l'état initial des plots.

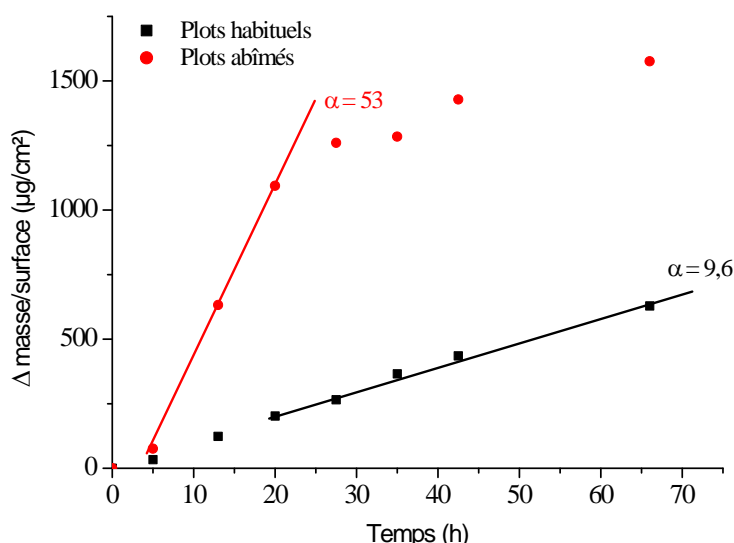


Figure 2.18 : Comparaison de reprise en masse pour une silice BF d'1µm d'épaisseur pour deux états initiaux différents des plots de lithium.

Ce résultat était attendu car l'état d'oxydation du lithium, qui change de volume et croît en « chou-fleur », influence fortement l'état de planarisation du parylène et donc l'état de l'encapsulation. En effet, la planarisation du lithium par le parylène n'est pas parfaite (fig.3.23a), la rugosité moyenne à la surface d'une couche de parylène est d'environ 100 nm pour un plot considéré comme normal (fig.3.23b), mais cette rugosité peut augmenter rapidement avec l'oxydation du lithium. Plus la

⁷ Le lithium évaporé après dépôt a un aspect blanc métallique. Lors de son oxydation, l'aspect visuel du lithium passe par plusieurs phases : il commence par se teinter d'une couleur grise, qui devient de plus en plus foncée. Puis dans un stade d'oxydation avancé, le plot devient noir. Enfin, lorsque la totalité du lithium est oxydée, le couleur du plot est d'un blanc laiteux.

Un plot est considéré comme abîmé dès que son aspect visuel est grisé.

rugosité moyenne est élevée, plus les chances sont importantes de propager cette rugosité (instigatrice de défauts) à travers la couche barrière.

Par contre, pour un même état initial des plots, les pentes obtenues sont dans la barre d'erreur de 14%, comme le montre les deux figures 2.19a et b. Dans la figure 2.19b, il s'agit de deux multicouches SiO_x ayant la même pente, ils sont comparés au même multicouche déposé sur des plots légèrement dégradés, la pente est alors multipliée par un facteur d'environ 1,7.

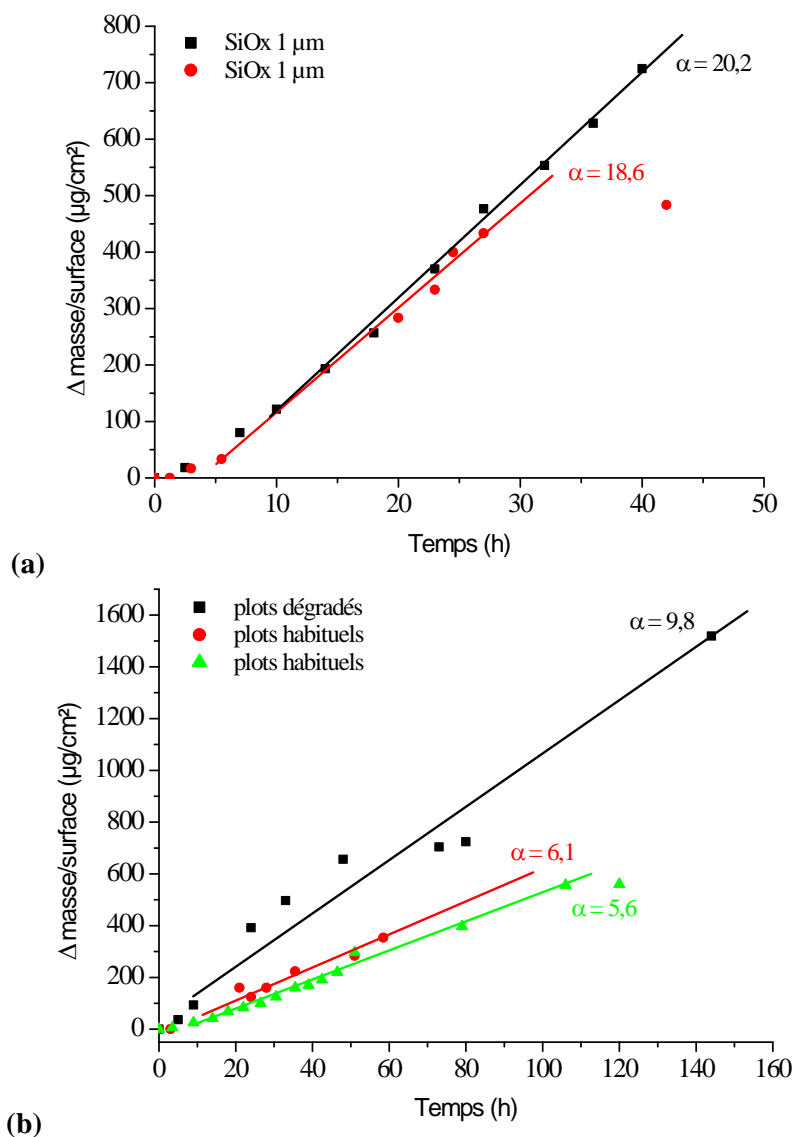


Figure 2.19 : Différence de pente (a) entre deux échantillons SiO_x d'1 μm ayant un état initial des plots identiques et (b) entre deux échantillons multicouche SiO_x de 10x100 nm faits sur des plots habituels et un échantillon effectué sur des plots légèrement dégradés.

L'état des plots est un élément influant sur les pentes de reprise en masse mais pour des états proches, nous arrivons à avoir une bonne reproductibilité des mesures.

V.3 Comparaison entre vieillissement à l'air libre et en enceinte climatique

V.3.1 Matériau SiO_x

Un dépôt d'un micron de SiO_x a été effectué sur deux échantillons identiques, une des plaques a été placée en enceinte climatique dans les conditions habituelles de test et l'autre plaque est vieillie à l'air libre (fig.2.20). La comparaison des courbes de prise en masse permet de déterminer le facteur d'accélération de l'enceinte climatique. Cet essai montre des différences au niveau de la forme des courbes entre un vieillissement en enceinte climatique et à l'air libre. Ceci peut être dû à une différence de mécanisme de vieillissement ou plus probablement, au fait qu'en enceinte climatique l'état permanent est atteint beaucoup plus rapidement, le régime transitoire n'est pas ou quasiment pas observé. L'état de saturation des deux courbes n'est pas représenté.

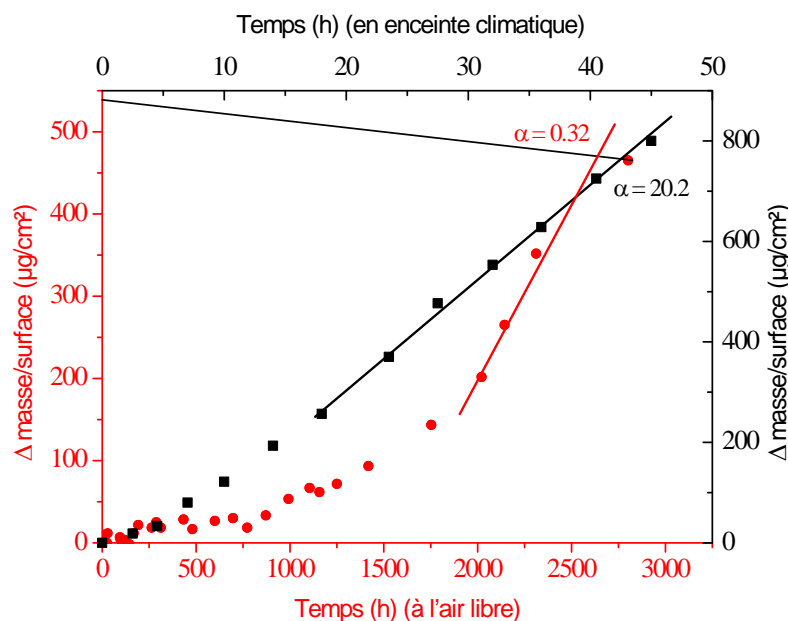


Figure 2.20 : Vieillissement d'une couche de SiO_x (1 μm) à l'air libre () et en enceinte climatique ().

A partir de ces courbes, les valeurs comparatives WVTR peuvent être données. La pente α pour un micron de SiO_x est de 0,32 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$ à l'air (25°C), ce qui signifie que le WVTR est d'environ 0,076 $\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$. Comparativement, la pente α pour un micron de SiO_x , vieilli en enceinte climatique à 85°C et 85%RH, est de 20,2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$, ce qui donne un WVTR de 4,85 $\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$. Le facteur d'accélération de l'enceinte climatique est donc d'environ 64.

V.3.2 Matériau SiN_x

Concernant le matériau SiN_x , le même type d'essai comparatif a été fait sur une couche de 250 nm, une vieillie en enceinte climatique et l'autre vieillie à l'air libre. La pente du SiN_x vieilli à l'air est de 0,036 $\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$. Concernant la couche vieillie en enceinte climatique, la pente est de 32,6, ce qui donne un WVTR d'environ 7,8 $\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$. Dans ce cas, le facteur d'accélération est d'environ 217. Ceci traduit

que la température ne fait pas qu'accélérer la diffusion mais engendre un second phénomène : sans doute une dégradation. En effet, l'oxyde de silicium est plus stable que le nitrure de silicium, le passage à 85°C et 85%RH influence moins son vieillissement et donc la reprise en masse des plots encapsulés par SiO_x est moins rapide que celle des plots encapsulés par SiN_x .

VI. Conclusion

Au vu des très faibles taux de perméation nécessaires au fonctionnement à l'air libre des dispositifs actifs, il a fallu concevoir des outils de mesure adaptés, que sont le perméamètre présent sur le site d'INES et le « test lithium ». Ces deux moyens de mesure des taux de transmission à la vapeur d'eau ont un seuil de sensibilité très bas, de l'ordre de $5.10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{j}$ pour le perméamètre et plus bas encore pour le « test lithium ».

Le « test lithium » a été mis en place pour cette thèse, l'avantage de celui-ci est que l'on obtient directement une valeur WVTR à partir de la pente des courbes de reprise en masse des plots de lithium. Ce test a été validé par des mesures RBS afin de connaître la part de l'oxygène et celle de la vapeur d'eau dans la dégradation du lithium dans les conditions de test de nos essais d'encapsulation (soit à l'air libre, soit à 85°C et 85%RH). Ces mesures nous ont montré que la part de l'oxygène dans la dégradation du lithium est nulle à température ambiante. A 85°C, elle est considérée comme négligeable par rapport à celle de l'eau car à la différence des vitesses de diffusion estimées entre l'oxygène et la vapeur d'eau (3 nm/min et 2-2,7 $\mu\text{m}/\text{min}$ respectivement), il faut rajouter la différence d'hygrométrie entre la chambre de trempage (environ 16,5%) et l'enceinte climatique (85%), qui accélère encore l'effet de la vapeur d'eau par rapport à l'oxygène. La pente dans les essais d'encapsulation en enceinte climatique est donc équivalente au taux WVTR.

Ce taux WVTR est obtenu avec une erreur d'environ $\pm 14\%$. Les essais comparatifs entre le vieillissement à l'air libre et celui en enceinte climatique ont montré que le facteur d'accélération n'est pas le même pour tous les matériaux. En effet, plus le matériau est stable (dans le temps, en contrainte, etc....), plus ce facteur sera faible. Pour le matériau SiO_x déposé en BF, le facteur d'accélération est d'environ 64, tandis que pour le matériau SiN_x , il se situe aux alentours de 200.

La comparaison des mesures WVTR obtenues par le test lithium et par le perméamètre sera faite dans les deux chapitres suivants.

Références

- [Bor06] Mathias Borella, Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique, Institut Polytechnique de Lorraine-Nancy (2006), p30-31
- [Cho03] K.L.Choy, Chemical vapour deposition of coatings, Progress in Materials Science 48 (2003) 57-170
- [Cra75] J. Crank and G. S. Park, Diffusion in polymers, Academic Press, London and New York (1968)
- [Fol93] G.E. Foltz, Lithium metal. In: McKetta J.J. (ed.), Inorganic chemical handbook vol.2 (1993), Mareel Dekker, N-Y
- [Gab83] J.P. Gabano, Lithium batteries, Academic Press (1983), London
- [Gel06] R.V.Gelamo, B.C.Trasferetti, S.F.Durrant, C.U.Davanzo, F.P.Rouxinol, G.Z.Gadioli, M.A.Bica de Moraes, Nuclear Instruments and methods in Physics Research B 249 (2006) 162-166
- [Obe97] J.A. Ober, Lithium in the mineral yearbook vol.1 (96), US (Geological survey (USGS), 1997
- [Sto09] G.G.Stoney, Royal Society A 82 (1909) 172-175
- [Tow87] P.H.Towsend, D.M.Barnett, T.A.Brunner, J. Appl. Phys. 62(11) (1987) 4438-4444
- [Tro] P.Trocellier, P.Trouslard, Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie, Techniques de l'ingénieur, P 2560

Chapitre 3

Etude des matériaux en

monocouche

I . Etude du comportement de l'oxyde de silicium (SiO_x).....	56
I.1 Cas de la silice thermique	56
I.2 Matériau SiO_x déposé en radiofréquence.....	57
I.2.1 Spectre IR de référence et liaisons hydroxyles	57
I.2.2 Etude du vieillissement	59
I.3 Matériau SiO_x déposé en basse fréquence	62
I.3.1 Spectre IR de référence	62
I.3.2 Etude du vieillissement	62
I.3.3 Effet du vieillissement sur le phénomène de perméation	63
I.4 Mesures XPS.....	65
I.5 Conclusion	67
II . Etude du comportement du nitrure de silicium (SiN_x)	67
II.1 Matériau SiN_x déposé en radiofréquence	68
II.1.1 Spectre IR de référence.....	68
II.1.2 Etude du vieillissement.....	69
II.2 Matériau SiN_x déposé en basse fréquence	70
II.2.1 Spectre IR de référence.....	70
II.2.2 Etude du vieillissement.....	71
II.3 Evolution du spectre IR en température	72
II.4 Conclusion	73
III . Etude de la couche de planarisation	73
III.1 Etude du carbone amorphe	74
III.2 Etude du parylène (PPX).....	76
III.3 Comparaison des courbes de reprise en masse en fonction de la couche de planarisation	78
IV . Etude des contraintes.....	79
IV.1 Etude de la contrainte pour SiO_x	79
IV.1.1 SiO_x déposé en RF	79
IV.1.1.a Evolution en fonction de la puissance.....	79
IV.1.1.b Evolution en fonction du temps	80
IV.1.2 SiO_x déposé en BF	81
IV.1.2.a Evolution en fonction de l'épaisseur du film	81
IV.1.2.b Evolution en fonction de différents paramètres de dépôt	82
IV.1.2.c Evolution en fonction du temps pour différentes épaisseurs.....	85
IV.1.3 Comparaison entre SiO_x déposé en RF et en BF	86
IV.2 Evolution de la contrainte pour SiN_x en fonction du temps.....	86
IV.3 Conclusion	87
V . Résultats d'encapsulation	88
V.1 Résultats sur SiO_x	88
V.1.1 Comparaison SiO_x déposé en RF et en BF	88
V.1.2 Effet de l'épaisseur	89
V.2 Résultats sur SiN_x	91
V.3 Comparaison des propriétés barrières des matériaux	92
VI . Conclusion	93
Références	95

Chapitre 3 Etude des matériaux en monocouche

Afin d'obtenir un système d'encapsulation performant, qu'il soit monocouche ou multicouche, une étude préalable des propriétés des matériaux est nécessaire. En effet, un matériau barrière doit répondre à de nombreux critères spécifiques à une bonne couche barrière et au dispositif à encapsuler. Le matériau doit être dense, sans défauts de surface (trous, fissures, etc...), il doit avoir une bonne adhésion avec la surface sur laquelle il est déposé et une épaisseur uniforme. Evidemment, une propriété parmi les plus importantes est sa stabilité, qu'elle soit thermique, mécanique ou en vieillissement [Lam98, Cre01]. Le dispositif à encapsuler impose également quelques contraintes, les dépôts doivent être effectués à basse température ($< 100^{\circ}\text{C}$ pour les cellules solaires organiques et $< 180^{\circ}\text{C}$ pour les microbatteries au lithium), ils doivent également être non contraints et transparents (contraintes liées aux cellules solaires).

Avant d'obtenir des matériaux performants, répondant aux critères précités, une première étude s'est portée sur la mise au point de ceux-ci à travers une étude paramétrique. Le dépôt de couches minces par PECVD étant un processus complexe, régi par de nombreux paramètres qui sont souvent corrélés, nous avons choisi d'observer les évolutions des liaisons chimiques et de l'indice optique en fonction des différents paramètres de dépôt. Ces paramètres sont la puissance du plasma, la pression, les débits des gaz réactifs et la température. Les matériaux étudiés ont été : la silice (SiO_x), le nitrure de silicium (SiN_x), le carbure de silicium hydrogéné (SiCH), le carbonitrure de silicium (SiCN), un oxyde de silicium dopé au carbone (SiOC) ainsi que le dépôt de carbone amorphe (a-CH).

Cette étude a permis de mettre au point, pour chaque matériau, une couche mince ayant le spectre IR le plus « propre », c'est-à-dire ayant le moins de liaisons « parasites » qui sont sources d'instabilités (oxydation, hydrolyse, recombinaison,...). Ces couches optimisées ont, ensuite, été placées en enceinte climatique afin d'en accélérer le vieillissement. L'observation des spectres IR, en fonction du temps passé en enceinte, a permis de discriminer les matériaux présentant une mauvaise stabilité.

Parallèlement, des mesures des contraintes intrinsèques ont été faites afin d'étudier l'effet de ces matériaux sur les dispositifs. L'observation de l'évolution de la contrainte dans le temps a également permis de mettre en lumière la stabilité des matériaux. En effet, les matériaux les moins stables lors des essais de vieillissement sont également ceux qui montrent une évolution majeure de la contrainte dans le temps. A partir de ces études complémentaires, trois matériaux susceptibles de présenter de bonnes propriétés barrières c'est-à-dire un spectre IR « propre », une contrainte intrinsèque et un spectre IR qui évoluent peu en fonction du temps, ont été sélectionnés. Il s'agit des matériaux SiO_x , SiN_x et SiCN . Ce choix a été validé par le « test lithium », présenté dans le chapitre précédent, qui a été effectué sur chaque matériau.

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans un premier temps, l'étude des comportements en vieillissement des deux matériaux semblant être les plus intéressants : l'oxyde de silicium et le nitrure de silicium. Nous commencerons par l'oxyde de silicium, où les résultats des dépôts en plasma RF et en BF seront comparés, puis le nitrure de silicium dans ces deux configurations sera présenté. Nous présenterons brièvement l'étude de la couche de planarisation. Une seconde partie sera consacrée à l'étude des contraintes dans ces matériaux et, enfin la dernière partie présentera les résultats en encapsulation obtenus pour ces couches barrières par le test « Lithium ».

I. Etude du comportement de l'oxyde de silicium (SiO_x)

Le comportement de l'oxyde de silicium, déposé à partir d'un mélange silane/dioxyde de carbone dilué dans de l'hélium ($\text{SiH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$), a été étudié en fonction des différents paramètres de dépôt. La plupart des oxydes de silicium obtenus par plasma sont déposés à partir d'un mélange de précurseurs combinant le silane au protoxyde d'azote (N_2O) [Cha05, Wu05] ou à l'oxygène [Bul98]. Plus récemment, d'autres études ont été menées afin obtenir une silice par PECVD à partir d'un mélange d'oxygène et de HMDSO [Gru06, Vas06]. Le silane a été choisi car il permet généralement d'obtenir des oxydes de silicium de meilleure qualité. La source d'oxygène provient du dioxyde de carbone car l'oxygène et le protoxyde d'azote sont des choix communs et largement connus. De plus, peu d'informations existent dans la littérature concernant l'utilisation du CO_2 pour l'obtention d'un oxyde de silicium.

La spectroscopie infrarouge a été utilisée afin d'identifier la nature des liaisons présentes dans les couches minces et de suivre l'évolution de certaines d'entre elles en fonction des paramètres de dépôt, plus particulièrement les liaisons Si-H et Si-OH qui sont considérées comme des liaisons « parasites ». En effet, les liaisons Si-H sont des liaisons peu stables, ce sont des sites préférentiels d'oxydation en surface, tandis que les liaisons Si-OH sont considérées comme favorisant la diffusion des molécules de gaz à travers les couches [Cre01, Dia04, Lam98]. Le but de cette étude de comportement a été de définir un matériau de référence ayant le spectre IR se rapprochant le plus de celui d'une silice thermique, en minimisant les liaisons Si-H et Si-OH.

I.1 Cas de la silice thermique

Dans le spectre IR de la silice thermique apparaissent trois modes de vibration de la liaison Si-O-Si (annexe 1):

- le mode rocking (ou balancement), pour lequel les liaisons oscillent autour d'un axe sans déformation de l'angle, vers $400\text{-}460\text{ cm}^{-1}$,
- le mode bending (ou flexion), c'est-à-dire que les liaisons gardent leur longueur mais les angles qu'elles forment varient, vers $810\text{-}816\text{ cm}^{-1}$,

- et le mode stretching (ou élongation) à 1051 cm^{-1} (ou 1060 cm^{-1} suivant les conditions de dépôt), c'est-à-dire que les angles des liaisons restent constants mais les longueurs de celles-ci varient.

Dans ce dernier cas, il s'agit de mouvements asymétriques de deux types, un mode AS_1 (vers $1050\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$) dans lequel les atomes d'oxygène adjacents exécutent le mouvement d'élongation en phase, et un mode AS_2 (vers 1200 cm^{-1}) où les atomes d'oxygène adjacents exécutent le mouvement d'élongation asymétrique en opposition de phase. Ceci explique la forme caractéristique du pic Si-O obtenue sur les spectres, un pic intense à 1060 cm^{-1} et un épaulement vers 1200 cm^{-1} provenant donc des deux modes d'élongation de type stretching.

I.2 Matériau SiO_x déposé en radiofréquence

I.2.1 Spectre IR de référence et liaisons hydroxyles

Ce spectre IR de référence est obtenu pour des conditions de plasma données dans le tableau 3.1. Celles-ci ont été choisies grâce à une étude paramétrique, qui a permis de donner le spectre IR avec le moins de liaisons « parasites ». Pour l'oxyde de silicium standard (fig.3.1), le spectre suivant est obtenu avec 3 pics principaux :

- vers $810\text{--}816\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la liaison Si-O-Si en mode bending
- à 1060 cm^{-1} qui correspond à la liaison Si-O-Si en mode stretching
- vers 3660 cm^{-1} qui correspond à la liaison hydroxyle OH dans Si-OH

	Puissance (W)	Pression (mbar)	Ratio CO_2/SiH_4	Quantité He (sccm)
Conditions	300	2	20	800

Tableau 3.1 : Conditions de plasma considérées comme référence.

Un léger pic vers $870\text{--}887\text{ cm}^{-1}$ apparaît, dû à la liaison Si-H en mode bending [Ay04, Tsu89], et un autre plus faible encore vers 3730 cm^{-1} qui pourrait être une liaison Si-OH non liée en surface.

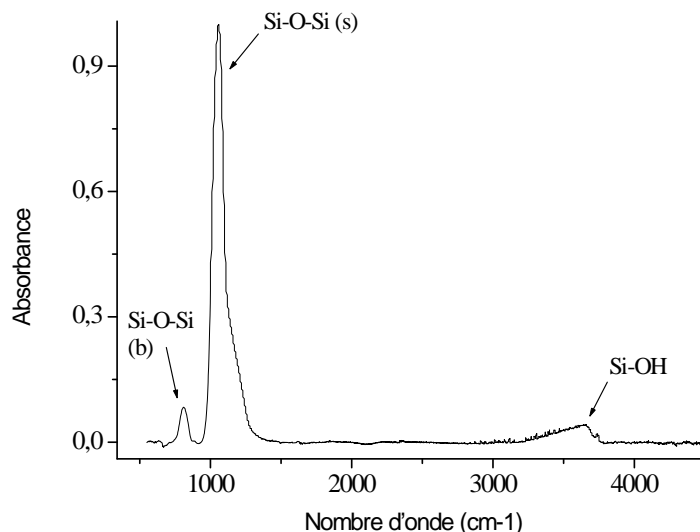


Figure 3.1: Spectre IR d'une silice déposée à 300W et 2mbar.

La liaison OH peut apparaître sous différentes formes telles que Si-OH ou H₂O. La vibration induite par le rayonnement infrarouge dépend de l'environnement de la liaison, donc de la molécule, mais aussi des interactions à courtes distances avec les atomes environnants. La nature polaire du groupement hydroxyle favorise ces interactions par le biais de la liaison hydrogène.

Cette liaison tend à modifier légèrement la fréquence de vibration du groupement. Ainsi, la signature infrarouge de la liaison OH se traduit par l'apparition d'une large bande d'absorption, composée par la somme de toutes les absorptions liées aux différentes configurations présentes dans le matériau. La contribution de chaque composante peut être évaluée en déconvoluant le pic d'absorption (fig.3.2).

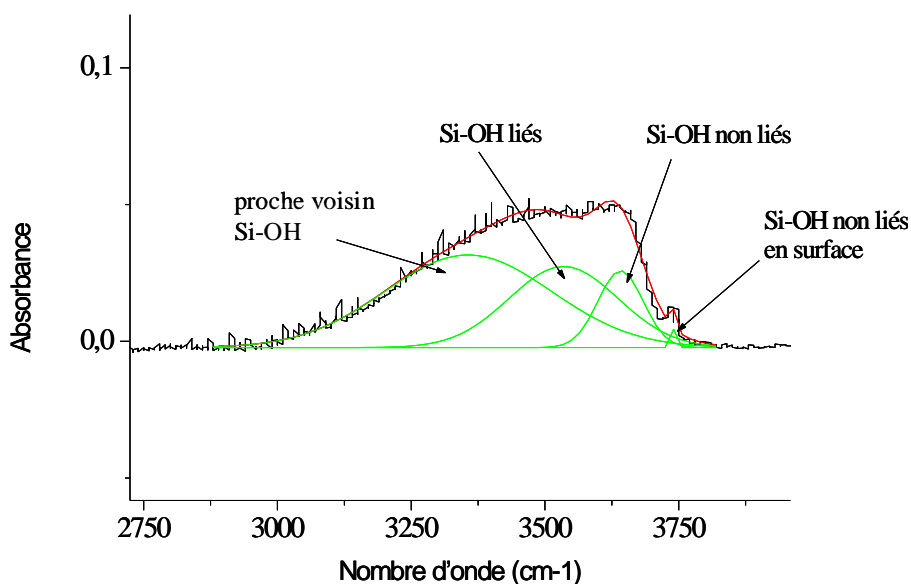


Figure 3.2 : Déconvolution du pic OH dans le spectre d'une silice.

Pour une bande d'absorption située entre 3000 et 3800 cm^{-1} , la décomposition s'effectue de la manière suivante :

- un pic vers 3300 cm^{-1} correspondant aux proches voisins Si-OH. Il s'agit de liaisons Si-OH ayant une configuration spatiale spécifique et une faible distance de séparation entre OH et O [The90, TheT90].
- un pic vers 3500 cm^{-1} lié aux Si-OH liés dans diverses configurations. Il peut s'agir de groupements Si-OH piégés dans le volume du matériau, dont l'hydrogène est impliqué dans une liaison avec un autre groupement hydroxyle ou un pont siloxane [Bru98, Plo00]
- un pic vers 3660 cm^{-1} lié aux Si-OH non liés piégés dans le volume du matériau [Bru98, Oje01]
- un pic vers 3740 cm^{-1} correspondant aux Si-OH non liés en surface. Ce pic n'apparaît pas à chaque fois, sans doute à cause de la prédominance du volume par rapport à la surface [Oje01, San96, Mar03].

Un pic vers 3200 cm^{-1} lié à H_2O moléculaire peut apparaître, cette bande est assez large car elle contient les différentes configurations induites par la liaison. De manière générale, cette absorption apparaît dans le cas de matériau poreux. La vapeur d'eau pénètre dans les pores dès la remise à l'air de l'échantillon ou peut être piégée lors du procédé [Bru98]. Dans les couches, la présence de liaisons Si-H montre que l'hydrogène n'est pas seulement incorporé dans la couche à travers les groupements hydroxyles Si-OH.

I.2.2 Etude du vieillissement

Afin d'accélérer le processus de vieillissement, cet échantillon optimisé a été placé en enceinte climatique à 85°C et 85% d'humidité relative. Le spectre infrarouge subit différents changements (fig.3.3) : une augmentation des liaisons à 935 cm^{-1} , qui ne sont pas présentes dans le spectre à t_0 et qui correspondent à des liaisons Si-OH, un déplacement du pic Si-O-Si de 1058 à 1070 cm^{-1} et une augmentation importante des liaisons OH dans la zone $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$.

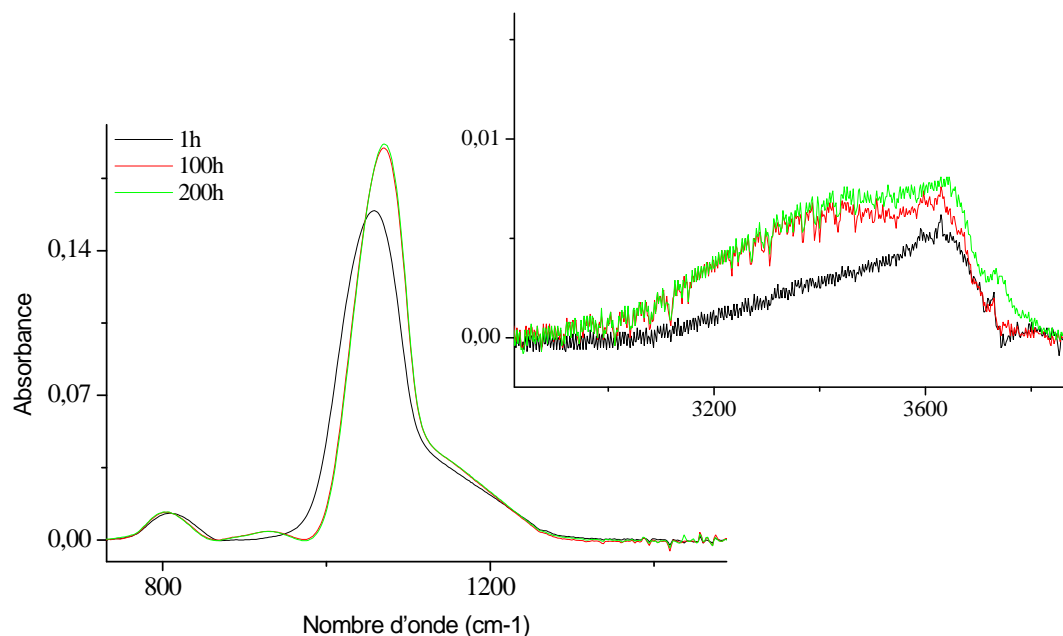


Figure 3.3 : Evolution du spectre IR d'une silice, déposée à 300 W et 2 mbar, placée en enceinte climatique (85°C et 85%RH).

Le déplacement du pic Si-O-Si vers les hauts nombres d'onde s'accompagne d'une diminution de la largeur à mi-hauteur de celui-ci (FWHM) (fig.3.4), ceci va dans le sens de l'augmentation des liaisons Si-OH dans le temps. Ce comportement est dû à la partie des faibles nombres d'onde du pic Si-O qui est associée à des liaisons contraintes qui, durant le vieillissement, réagissent avec l'humidité de l'air pour se convertir en proche voisin Si-OH [HaqN97]. Ces liaisons Si-OH se situent dans la partie des faibles nombres d'onde de l'ensemble Si-OH vers 3200-3700 cm^{-1} . D'après J.A.Theil *et al.*, cette liaison à 3330 cm^{-1} est également liée à la liaison Si-OH à 930 cm^{-1} .

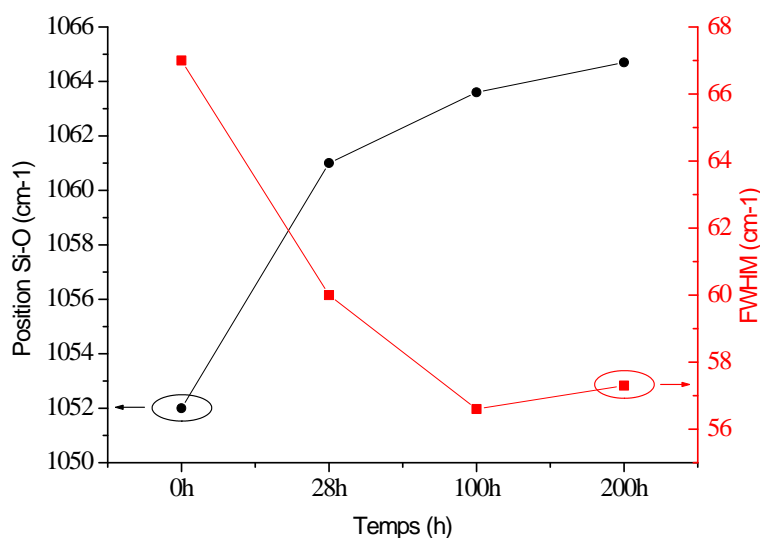


Figure 3.4 : Evolution de la position du pic Si-O et de sa largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du temps.

L'observation de la déconvolution de cet ensemble permet d'obtenir plus de renseignements sur l'évolution des liaisons Si-OH (fig.3.5). Les liaisons Si-OH à 3330 cm^{-1} augmentent de manière

importante par rapport aux autres liaisons Si-OH. La déconvolution de ce pic laisse penser qu'il n'y a pas de liaisons OH sous forme moléculaire piégées dans la couche lors du vieillissement.

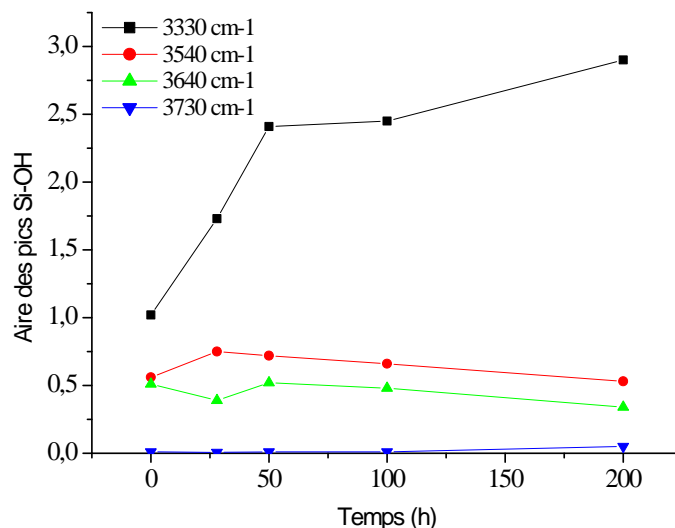


Figure 3.5 : Evolution des pics Si-OH en fonction du temps.

De même, des mesures en vapeur d'eau ont été effectuées sur un échantillon SiO_x RF (tableau 3.2). Deux mesures ont été faites en vieillissement, au temps 0, l'échantillon a un WVTR d'environ 3 g/m²/j (2), celui-ci passe à 7,93 g/m²/j après quelques heures (3). Ces résultats indiquent que le vieillissement du matériau influe directement sur ses performances barrières.

	Matériau	Plasma	Conditions		Epaisseur (nm)	WVTR (g/m ² /j)
1	PET				50 μm	10
2	PET/SiO _x	RF	800 W 0,25 mbar	non vieilli	156	2,99
3				vieilli		7,93

Tableau 3.2 : Mesures de perméation en eau pour un matériau SiO_x.

Pour obtenir un matériau stable, condition nécessaire à une bonne couche barrière, l'étude paramétrique menée permet de déterminer des conditions de travail plus précises. Le travail à forte puissance ou forte pression semble plus indiqué pour l'obtention de matériaux ayant le moins de liaisons pendantes possibles (origine des défauts dans les couches) [Dia04]. Toutefois le matériau obtenu semble peu stable.

I.3 Matériau SiO_x déposé en basse fréquence

Les essais en basse fréquence ont été effectués afin de mettre au point un matériau plus dense, grâce au bombardement ionique, et ayant un spectre IR « propre ».

I.3.1 Spectre IR de référence

Le spectre IR de l'oxyde de silicium de référence est donné sur la figure 3.6. Il est obtenu à partir des conditions données dans le tableau 3.3.

	Puissance (W)	Pression (mbar)	Ratio CO₂/SiH₄	Quantité He (sccm)
Conditions	500	0,5	20	800

Tableau 3.3 : Conditions prises comme référence pour les dépôts en BF.

Deux pics principaux apparaissent à 820 et 1060 cm⁻¹ correspondant aux liaisons Si-O-Si en mode bending et stretching. Des liaisons Si-H apparaissent faiblement vers 890, 2260 et 2360 cm⁻¹ et une légère liaison Si-OH est présente vers 3660 cm⁻¹. Comparativement au spectre IR obtenu en RF, les liaisons Si-H sont légèrement plus nombreuses dans le cas du dépôt en BF, par contre, les liaisons Si-OH sont largement moins nombreuses dans ce cas.

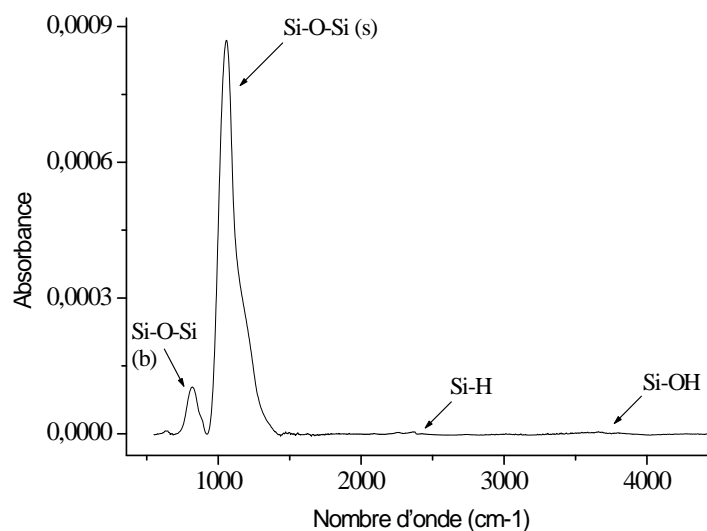


Figure 3.6: Spectre IR de l'oxyde de silicium référence déposé en BF à 500 W et 0.5 mbar.

I.3.2 Etude du vieillissement

Ce matériau donnant le meilleur spectre IR a été placé en enceinte climatique, son spectre est présenté sur la figure 3.7. En RF, le vieillissement est observé au bout d'une cinquantaine d'heures alors qu'en BF, le matériau ne change pas durant la première centaine d'heures. Au bout de 200 h passées en

enceinte climatique, un grossissement apparaît au niveau des liaisons Si-OH vers 3440 cm^{-1} , ce qui signifie que le processus de vieillissement passe également par l'augmentation des proches voisins Si-OH. L'observation du spectre montre également une diminution des liaisons Si-H à 2260 et 2300 cm^{-1} au profit de l'augmentation des liaisons Si-OH dans le matériau. La dégradation du SiO_x en BF passe, dans un premier temps, par la diminution des liaisons Si-H et non des liaisons Si-O-Si, car ces dernières ont une énergie de liaison plus élevée (108 kcal/mol en comparaison à 76 kcal/mol pour les liaisons Si-H) et sont donc plus stables.

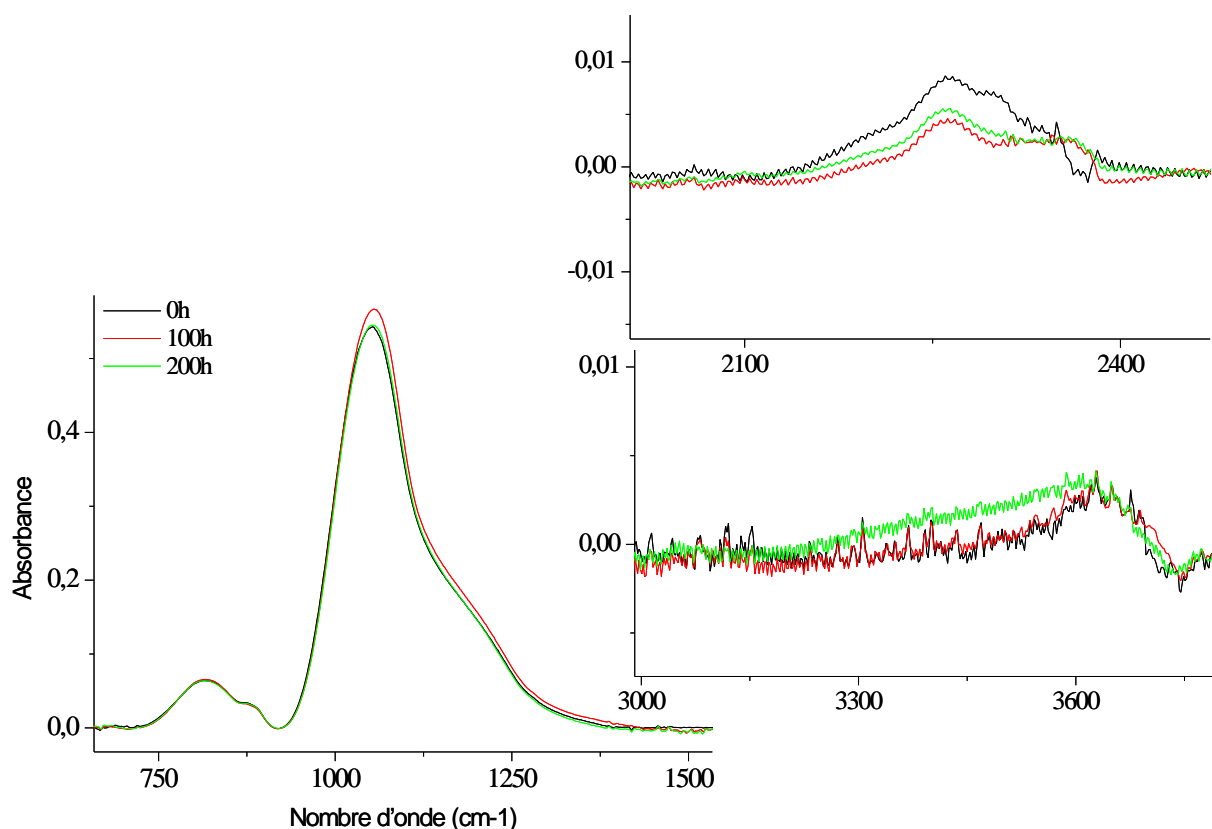


Figure 3.7 : Evolution du spectre IR d'une silice déposée en BF en fonction du temps passée en enceinte climatique.

I.3.3 Effet du vieillissement sur le phénomène de perméation

Afin d'effectuer l'étude des propriétés en fonction du vieillissement, des essais sur PET ont été effectués afin d'observer l'évolution des propriétés barrières lors du vieillissement des systèmes d'encapsulation. Les deux échantillons présentés sont des systèmes multicouches, de 5 couches de 200 nm, mais leur comportement en vieillissement est proche de celui observé pour les systèmes monocouche. Deux échantillons SiO_x ont été élaborés ensemble, l'un a été mesuré en sortie de réacteur et l'autre a été placé en enceinte climatique pendant 4 heures. Les mesures en hélium, présentées dans le tableau 3.4, ont été faites afin d'estimer l'effet du vieillissement sur le BIF He.

	Matériau	Epaisseur (nm)	BIF He	OTR (cm ³ /m ² /j)	WVTR (g/m ² /j)
1	PET	50 µm	1	10	10
2	PET/Ti	50	5,9	1,3	0,403
3	SiO _x /Ar non vieilli	1000	13,84	0,74	0,213
4	SiO _x /Ar vieilli	1000	11,7	0,85	0,95

Tableau 3.4 : Mesures des propriétés barrières pour deux échantillons SiO_x vieilli et non vieilli.

Les mesures du BIF He sont proches et ne révèlent pas de dégradation notable de la perméation à l'hélium. Les mesures en ¹⁸O réalisées sur ces deux même échantillons montrent à 20 000 s que les OTR des deux échantillons vieilli et non vieilli sont quasiment identiques, tandis que dans le cas des mesures en eau, les résultats sont différents. En effet, le WVTR est de 0,213 g/m²/j pour l'échantillon (3) et passe à 0,95 g/m²/j lors d'un passage en enceinte climatique (4).

La figure 3.8 présente l'évolution du flux stabilisé en eau en fonction du flux stabilisé en hélium, la corrélation est bonne exceptée pour l'échantillon SiO_x vieilli, où le flux stabilisé en eau est plus élevé par rapport à celui en hélium. Pour les trois autres échantillons, plus le flux en hélium est faible, plus celui en eau l'est également.

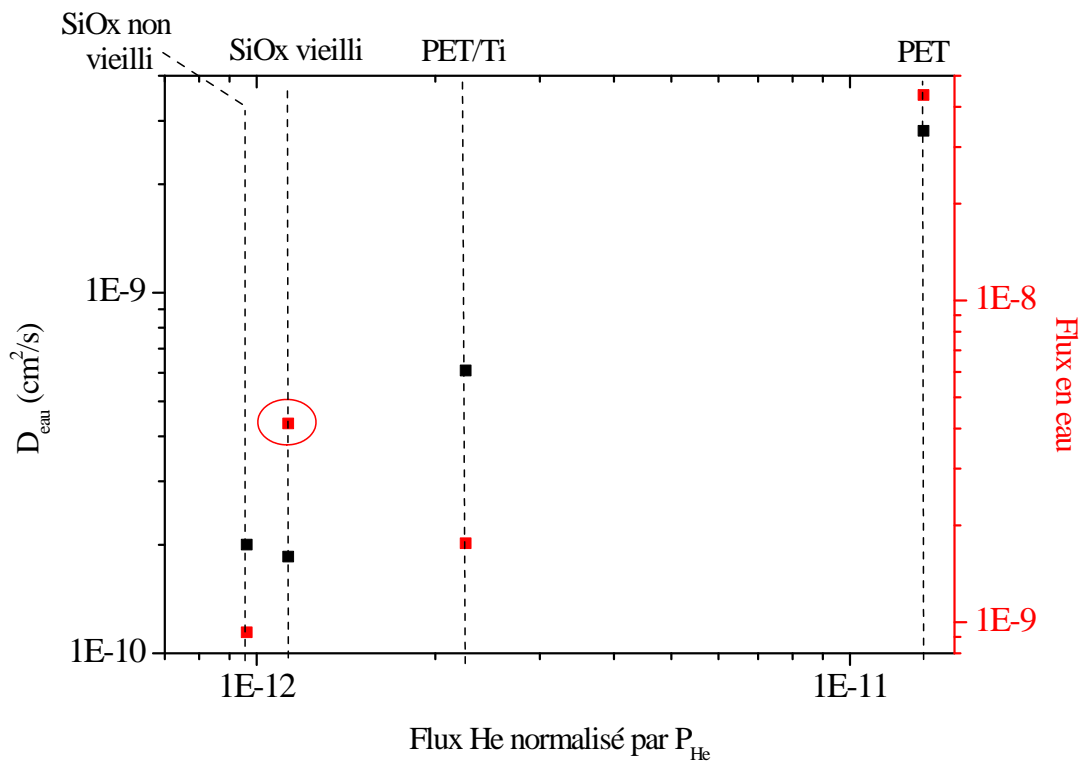


Figure 3.8 : Evolution du flux stabilisé en eau en fonction du flux stabilisé en hélium (rouge) ; Evolution du coefficient de diffusion en fonction du flux stabilisé en hélium (noir).

La corrélation est mieux respectée dans le cas de la courbe donnant le coefficient de diffusion en eau (D_{eau}) en fonction du flux d'hélium, le coefficient de diffusion augmente avec le flux stabilisé en hélium. Toutefois, dans le cas de l'échantillon SiO_x vieilli, D est légèrement inférieur ou égal au D de

l'échantillon non vieilli. Or, d'après l'équation 2.5, la perméation est le produit du coefficient de diffusion et de la solubilité ($P = D \cdot S$). Comme le flux stabilisé est plus élevé, cela semble indiquer que la solubilité est plus importante une fois que l'échantillon a été vieilli.

Ceci semble indiquer que les liaisons Si-OH, engendrées par le vieillissement, agissent peu sur le coefficient de diffusion mais entraînent une augmentation de la solubilité. Ces liaisons Si-OH ne permettent pas aux molécules de gaz de se déplacer plus vite mais plutôt de s'immiscer dans une part plus importante de la couche (par exemple, par l'ouverture de chemins de diffusion supplémentaires).

I.4 Mesures XPS

Cette analyse a été faite sur une couche silice SiO_x déposée en basse fréquence. L'analyse élémentaire a permis de détecter les éléments carbone, oxygène et silicium à la surface de l'échantillon (annexe 2). Les concentrations des différents éléments sont données dans le tableau 3.5. L'analyse par XPS ne permet pas de visualiser l'hydrogène.

	% C	% O	% Si	O / Si
Echantillon	6,91	58,14	34,95	1,66

Tableau 3.5 : Compositions élémentaires mesurées (pourcentage et rapport atomique).

L'analyse chimique permet de connaître les liaisons présentes grâce à la décomposition des pics de chaque élément. Le pic C1s du carbone a été décomposé en quatre composantes (fig.3.9):

- à 285,0 eV : liaisons C-C, C=C et C-H
- à 286,5 eV : liaisons C-O
- à 287,9 eV : liaisons C=O
- à 290,0 eV : liaisons O-C=O

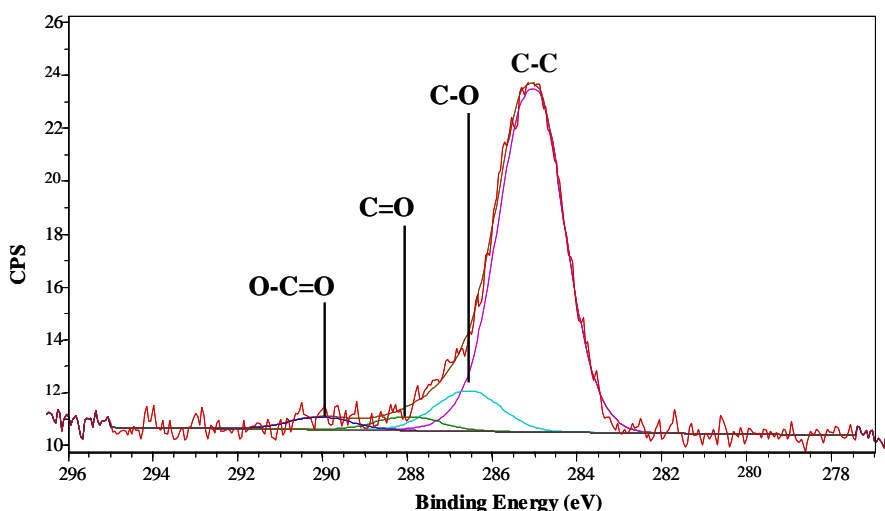


Figure 3.9 : Décomposition du spectre XPS du pic C1s .

Cette analyse indique une présence importante de carbone ($\sim 7\%$), la liaison C-C est majoritaire. Ceci indique que le carbone du CO_2 n'est pas totalement transformé en produit de réaction disparaissant dans le pompage. Une partie est présente dans la couche.

	C1s			
	C-C	C-O	C=O	C-O=O
Echantillon	5,79	0,68	0,23	0,21

Tableau 3.6 : Formes chimiques du carbone (% atomique).

Le pic O1s apparaît en une seule composante à 533,2 eV, correspondant aux liaisons Si-O-Si, C-O et C=O.

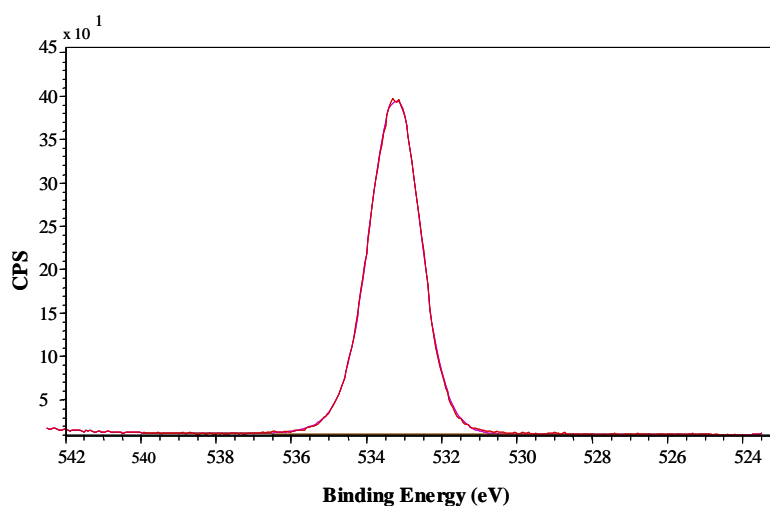


Figure 3.10 : Décomposition du spectre XPS du pic O1s.

Le pic Si2p du silicium apparaît en deux composantes Si^{2+} et Si^{4+} , respectivement à 102 et 103,8 eV.

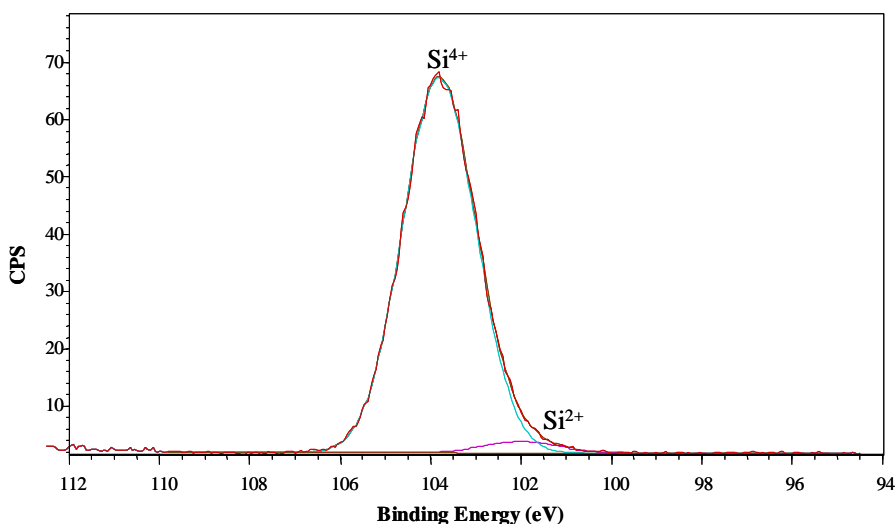


Figure 3.11 : Décomposition du spectre XPS du pic Si2p.

La distribution est donnée dans le tableau 3.7. Dans les deux formes chimiques détectées pour le silicium, la forme Si^{2+} (silicone) est présente en proportion négligeable (<1%) et la forme Si^{4+} de la silice est majoritaire.

	Si2p	
	Si^{2+}	Si^{4+}
Echantillon	1,02	33,93

Tableau 3.7 : Formes chimiques du silicium (% atomique).

Le rapport oxygène/silicium, dans le cas d'un matériau uniquement composé de silicium et d'oxygène, traduit la stœchiométrie de la silice déposée. Dans notre cas, la quantité de carbone présente dans la couche modifie ce paramètre. D'après les résultats précédents, notre matériau a un pourcentage de carbone trop important pour qu'il s'agisse d'une contamination de la surface, une partie du carbone venant du précurseur CO_2 est incorporé dans le matériau. Toutefois notre matériau reste un matériau SiO_x et non un SiO_xC_y car le pourcentage de carbone dans un matériau SiOC est plus important, et est compris entre 20 et 35%.

I.5 Conclusion

L'étude paramétrique de l'oxyde de silicium nous a permis d'optimiser ce matériau afin d'obtenir un matériau ayant le spectre infrarouge le plus « propre » possible, c'est-à-dire ayant le moins de liaisons parasites du type Si-H et Si-OH. Les études en vieillissement ont montré que ces liaisons interviennent dans l'oxydation et le vieillissement du matériau. Le matériau retenu pour la suite de l'étude sera donc le matériau SiO_x déposé en basse fréquence dans les conditions de dépôts du tableau 1.

II. Etude du comportement du nitrure de silicium (SiN_x)

Des essais pour l'élaboration d'un nitrure de silicium ont été faits à partir d'un mélange SiH_4/NH_3 dilué dans de l'azote (N_2). L'ammoniac a été choisi comme source de nitruration du silane car il est aisément dissociable par plasma. Le mélange de précurseur gazeux est dilué dans de l'azote afin d'augmenter, même de manière infime, la quantité de N (en effet l'azote n'est quasiment pas dissocié dans le plasma).

La spectroscopie infrarouge a été utilisée de la même manière que lors de l'étude de l'oxyde de silicium, afin d'identifier la nature des liaisons présentes. Un matériau de référence a été obtenu par l'observation des liaisons Si-N, Si-H et N-H en fonction des paramètres de dépôt. En effet, la maximisation des liaisons Si-N et la minimisation des liaisons Si-H et N-H permettent d'obtenir un matériau ayant un spectre IR le plus proche possible de celui d'un nitrure thermique, pris comme modèle de la signature IR voulue.

II.1 Matériau SiN_x déposé en radiofréquence

II.1.1 Spectre IR de référence

Le type de spectre obtenu pour un nitrure de silicium, déposé en plasma RF, est donné sur la figure

	Puissance (W)	Pression (mbar)	Quantité NH_3 (sccm)	Quantité SiH_4 (sccm)	Quantité N_2 (slm)
Conditions	500	1	30	55	5

Tableau 3.8 : Conditions de plasma prises comme référence.

Les liaisons présentes dans ce matériau sont données dans le tableau 3.9. Les liaisons principales sont évidemment les liaisons Si-N vers 840 cm^{-1} , toutefois la proportion des liaisons « parasites » N-H et Si-H est importante à 1174 , 2343 , 3360 et 2160 cm^{-1} . Ceci indique que nous sommes loin d'un nitrure de silicium thermique mais plus proche d'un matériau fortement hydrogéné de type SiN_xH_y .

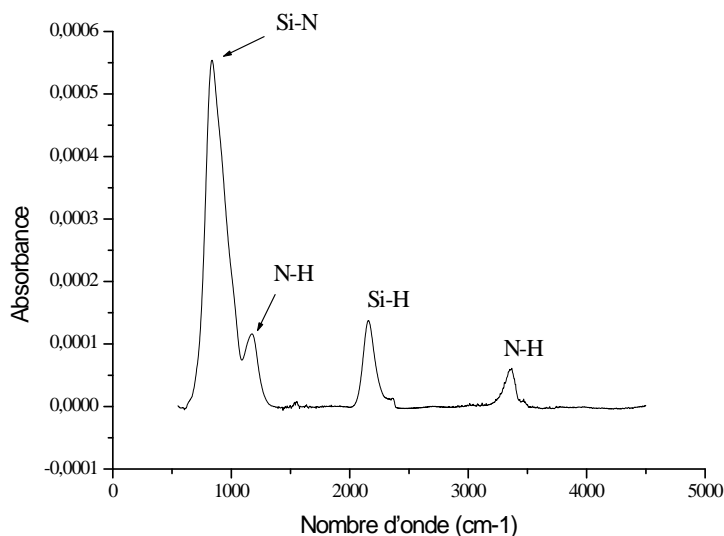


Figure 3.12 : Spectre IR de SiN_x déposé en RF.

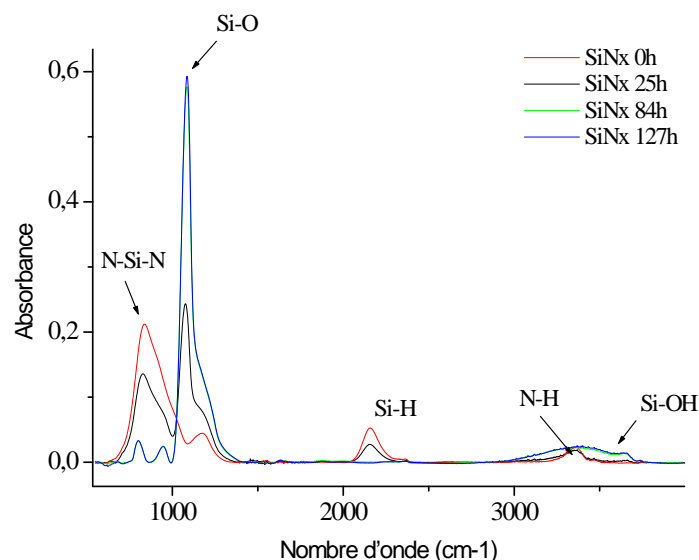
En déconvoluant la zone $600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, deux liaisons apparaissent, une nouvelle liaison Si-H vers 935 cm^{-1} et une liaison moins attendue Si-O vers 1040 cm^{-1} . Cette liaison doit être formée lors du dépôt entre le silane et l'eau résiduelle.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Nature	Mode de vibration	Référence
840	Si-N (N-Si-N)	stretching	[Hua03, WuL05]
1040	Si-O (Si-O-Si)	stretching	[WuuL05]
1174	N-H (Si-NH-Si)	bending	[Soc80, WuL05]
1550	N-H ₂	stretching	[Hua03]
2160	Si-H	stretching	[Hua03, WuL05]
2343	N-H		[Bes03]
3360	N-H (Si-NH-Si)	stretching	[Hua03]

Tableau 3.9 : Liaisons présentes dans les couches SiN_x.

II.1.2 Etude du vieillissement

La figure 3.13 présente l'évolution du spectre IR en vieillissement en enceinte climatique. L'oxydation du nitrure est très importante, les liaisons Si-N et Si-H diminuent jusqu'à quasiment disparaître au profit de Si-O et Si-OH. Le processus d'oxydation transforme le matériau SiN_x en matériau de type SiO₂ [Jeh07].

Figure 3.13 : Evolution du spectre IR de SiN_x en fonction du temps passé en enceinte climatique.

D'après N.Jehanathan *et al.*, l'oxydation d'un film SiN_x, déposé par PECVD, commence par la dissociation des liaisons N-H les plus faibles à basse température. Une diminution de ces liaisons vers 2343 et 3360 cm⁻¹ est visible dès les premières heures sur la figure 3.13. Les N libérés lors de la dissociation des liaisons N-H disparaissent. Tandis que les H libres se recombinaient alors avec Si pour former des liaisons Si-H, ceux-ci sont rapidement remplacés par l'oxygène. L'énergie de la liaison⁸ N-H est plus importante (93,4 kcal/mol) que celle des liaisons Si-N et Si-H (80 et 76 kcal/mol

⁸ Energie de liaison : L'énergie de la liaison A—B est l'énergie qu'il faut fournir à une mole de molécules A—B, prise à l'état gazeux, pour les dissocier en leurs atomes constitutifs A et B à l'état gazeux.

respectivement). Dans notre cas, la dissociation des liaisons N-H participe à l'oxydation suivant le processus défini précédemment mais la diminution importante des liaisons Si-N laisse penser que l'oxygène casse préférentiellement ses liaisons (ainsi que les liaisons Si-H) pour se recombinaison en liaisons Si-O plus stables (108 kcal/mol).

Les essais effectués en plasma RF ne sont pas concluants, le matériau optimisé, testé ci-dessus en enceinte climatique, s'est révélé instable. Il est donc exclu de l'utiliser en tant que matériau barrière.

II.2 Matériau SiN_x déposé en basse fréquence

Le passage au plasma BF devrait permettre d'améliorer ce matériau en diminuant les liaisons « parasites » trop nombreuses dans le spectre IR du nitrure RF grâce à l'effet du bombardement ionique.

II.2.1 Spectre IR de référence

Le spectre IR, présenté sur la figure 3.14, est obtenu dans les conditions de dépôt données dans le tableau 3.10. Les liaisons présentes sont celles données dans le tableau 3.9.

	Puissance (W)	Pression (mbar)	Quantité NH_3 (sccm)	Quantité SiH_4 (sccm)	Quantité N_2 (slm)
Conditions	300	0,5	15	27,5	2,5

Tableau 3.10 : Conditions de plasma prises comme référence en basse fréquence.

La figure 3.14 donne la comparaison des spectres IR obtenus pour les deux SiN_x déposés en plasma RF et en plasma BF. Le dépôt en basse fréquence permet d'obtenir un matériau plus propre, en effet, la quantité de liaisons Si-N est plus importante et les liaisons Si-H diminuent fortement. Ceci est un avantage car l'étude en vieillissement a montré que ces liaisons posent un problème de stabilité, en RF, elles disparaissaient pour donner des liaisons Si-OH. En BF, la quantité de liaisons N-H à 1168 et 3340 cm^{-1} est plus importante.

Ceci montre que le matériau SiN_x le plus stable est un matériau ayant le maximum de liaisons Si-N et N-H. Moins ce matériau contient de liaisons Si-H et Si-OH, plus il sera stable dans le temps et donnera donc un meilleur matériau barrière.

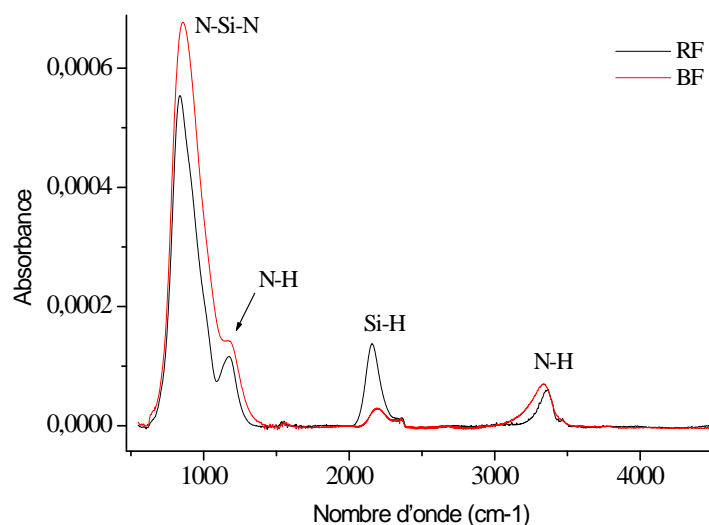


Figure 3.14 : Comparaison des spectres IR de SiN_x déposés en RF et en BF.

II.2.2 Etude du vieillissement

Le vieillissement en enceinte climatique de deux échantillons, déposés en plasma BF à 300 et à 500 W, est comparé sur les figures 3.15 et 3.16. Lors du passage de l'échantillon déposé à 300 W en enceinte climatique, aucun changement au niveau des liaisons Si-H vers $2200\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ et N-H vers 3360 cm^{-1} n'est observé. Par contre, la modification au niveau de la zone entre 700 et 1200 cm^{-1} est plus visible (fig.3.15).

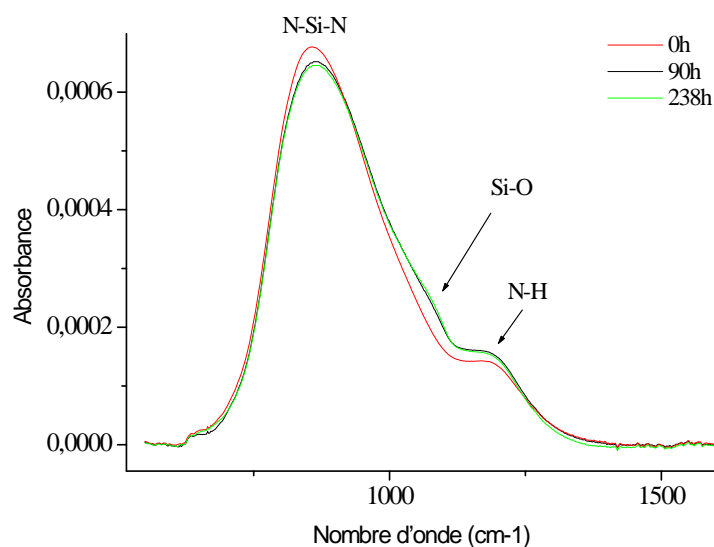


Figure 3.15 : Evolution du spectre IR dans la zone $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ lors du vieillissement d'un SiN_x déposé à 300W et 0,5 mbar.

Les liaisons N-Si-N diminuent au profit d'une augmentation des liaisons Si-O et se déplacent de 1008 cm^{-1} à 1018 cm^{-1} au bout de 90 h et jusqu'à 1028 cm^{-1} à 238 h. Le nitrure de silicium déposé à 500 W en BF (fig.3.16) vieillit beaucoup plus rapidement que l'échantillon précédent à 300 W. En effet, les liaisons Si-O augmentent de manière importante tandis que les liaisons N-Si-N diminuent. Les liaisons Si-H vers 2160 cm^{-1} diminuent et les liaisons Si-OH, situées vers $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, disparaissent.

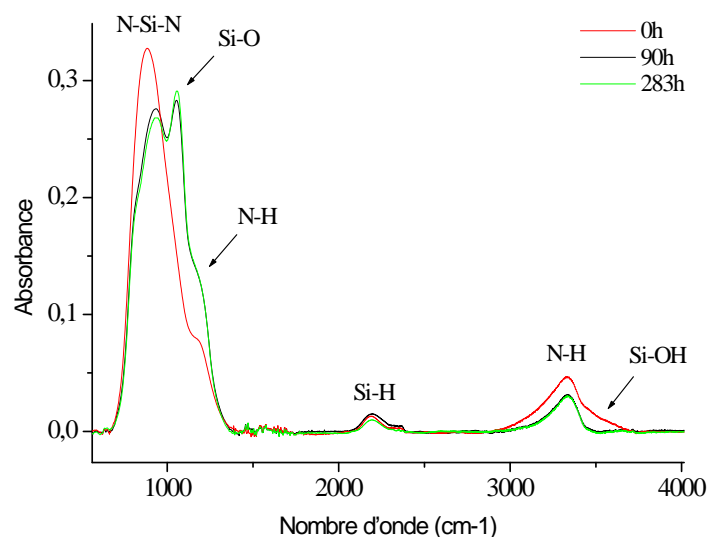


Figure 3.16 : Evolution du spectre IR lors du vieillissement d'un SiN_x déposé à 500W et 0,5 mbar.

Ceci est corrélé avec les résultats observés, à 500 W, le matériau semble s'éloigner d'un nitrure de silicium pour se rapprocher d'un matériau de type $\text{SiN}_x\text{O}_y\text{H}_z$ ayant une quantité importante de liaisons Si-OH au temps 0. Ceci nous montre qu'il vaut mieux travailler à 300 W en plasma BF car le matériau déposé à cette puissance est plus stable dans le temps.

II.3 Evolution du spectre IR en température

Des essais de dépôt en température (entre 25 et 150 °C), à partir des conditions décrites dans le tableau 3.10, ont été effectués afin d'améliorer la qualité du matériau. Les spectres IR du nitrure de silicium en température évoluent (fig.3.17). En effet, la position du pic principal se déplace vers les bas nombres d'onde, en passant de 860 à 838 cm^{-1} . Les quantités de liaisons N-H à 1168 et 3500 cm^{-1} diminuent avec l'augmentation de la température. Par contre, les liaisons Si-H présentes dans la zone 2000-2500 cm^{-1} ont plutôt tendance à augmenter.

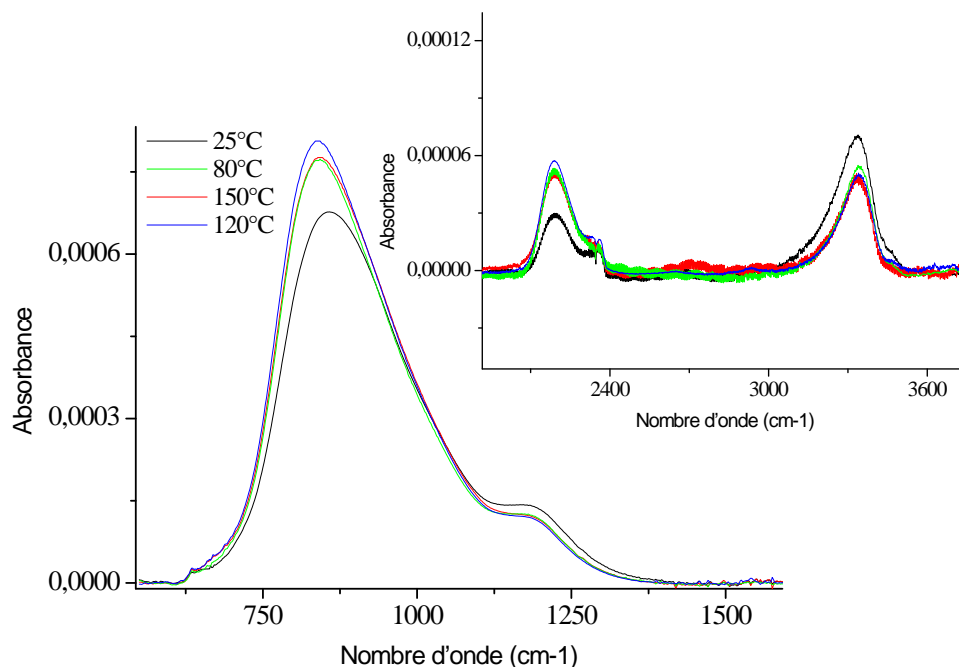


Figure 3.17 : Evolution du spectre IR de SiN_x déposé en BF en fonction de la température de dépôt.

La déconvolution du pic principal permet de visualiser l'évolution des liaisons Si-O présentes dans le matériau. Celles-ci diminuent avec l'augmentation de la température. Dès 80°C, le SiN_x évolue vers un matériau plus « propre ».

II.4 Conclusion

L'étude paramétrique du nitrure de silicium nous a permis d'optimiser ce matériau afin d'obtenir un matériau ayant le spectre infrarouge le plus « propre » possible, c'est-à-dire ayant le moins de liaisons parasites du type Si-H et N-H. Ces liaisons interviennent dans l'accélération de l'oxydation et du vieillissement du matériau. Le matériau retenu pour la suite de l'étude sera donc un matériau SiN_x déposé en basse fréquence dans les conditions de dépôts du tableau 8.

Les études paramétriques des autres matériaux tels que SiCN, SiOC, SiCH et le carbone amorphe ne sont pas présentés dans ce chapitre. Les matériaux SiOC, SiCH et a:CH se sont révélés être de mauvaises barrières car très peu stables dans le temps. Le matériau SiCN présente, quant à lui, des propriétés intéressantes.

III. Etude de la couche de planarisation

L'encapsulation du lithium nécessite l'utilisation d'une couche de passivation (permettant de le protéger lors des différents plasmas) et de planarisation, qui permet d'absorber une partie du relief accidenté de ce matériau. La couche de planarisation a un effet important sur la durée de vie de l'échantillon, en effet, l'état de surface sur lequel vont être déposées les couches barrières est très important. Si la couche de planarisation a des défauts (par exemple des trous d'une profondeur égale

ou supérieure à l'épaisseur de la couche barrière) ou une rugosité trop importante, il sera dur d'obtenir un empilement continu et performant en déposant des couches allant de 20 nm à 1 μm . Deux autres paramètres sont à considérer pour une bonne couche de planarisation : la stabilité dans le temps et la contrainte de la couche. Deux possibilités ont été étudiées ici: un dépôt de carbone hydrogéné amorphe et un autre de parylène.

III.1 Etude du carbone hydrogéné

Le carbone hydrogéné a été choisi car il s'agit d'un matériau inerte face au lithium, ce qui est nécessaire à une bonne couche de passivation. Ce matériau peut être déposé facilement par plasma, ce qui permettrait d'effectuer l'ensemble du système d'encapsulation dans une même enceinte et ainsi éviter tout problème de dégradation et de contamination des dispositifs liés aux transferts. Nous avons choisi de travailler avec des couches CH déposées à partir de C_9H_{10} car celles-ci semblent être plus proche d'un matériau stable, ce qui est une des propriétés importantes de cette première couche de planarisation, avec la tenue thermique et évidemment la conformité du dépôt.

L'étude de conformité de la couche de planarisation est également importante, en effet, les couches d'encapsulation vont être déposées sur des dispositifs ayant du relief (de l'ordre de quelques dizaines de microns pour la microbatterie). Il est donc nécessaire de planariser la surface des dispositifs. De plus, l'étude de conformité permet d'appréhender le comportement des matériaux face aux défauts par l'utilisation d'un substrat texturé (fig.3.18), qui peut s'apparenter à une surface instigatrice de défauts. Pour cette étude, les matériaux ont été déposés sur des substrats avec des motifs gravés dans la résine ou dans le silicium. Il s'agit de lignes de 300 nm de hauteur et 200 nm d'épaisseur en créneaux espacés de 200 nm, cette structure a un facteur de forme de 1,5.

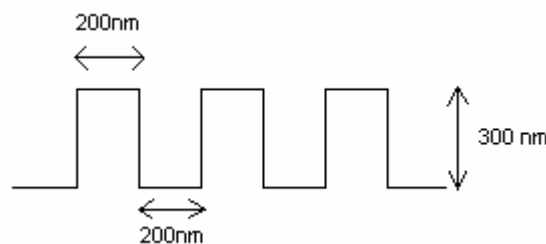


Figure 3.18 : Structure texturée pour l'étude de conformité.

Les premiers échantillons de C_9H_{10} , ont donné le type de matériau représenté sur la figure 3.19. Les défauts (initiés dans un angle du motif) se propagent dans la couche car le matériau est peu conforme et son taux de couverture de marche est faible.

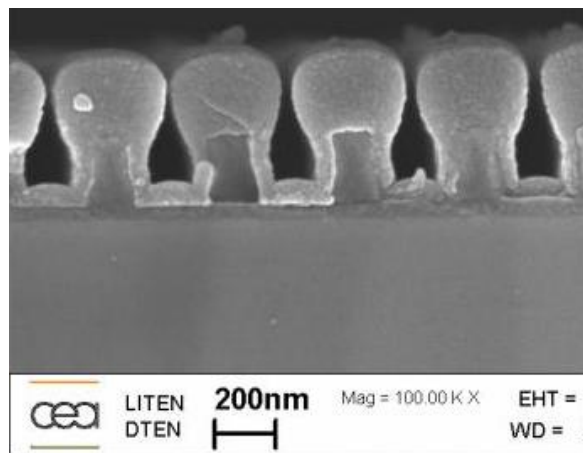


Figure 3.19 : Image MEB-FEG d'un carbone hydrogéné déposé à partir de C_9H_{10} à faible épaisseur en RF.

Déjà à faible épaisseur (300 nm), les défauts sont visibles, cela se traduit par des becs dans les angles ainsi qu'une surépaisseur sur le sommet des lignes du substrat qui se propagent pour donner l'image de la figure 3.20b à forte épaisseur. Par contre, pour le carbone hydrogéné obtenu sur la figure 3.20a, déposé à partir de C_9H_{10} à faible puissance et avec une forte quantité de précurseur, le matériau obtenu est planarisant. Les défauts ne sont pas observés, le relief a totalement disparu.

Pour obtenir ce type de couche, le précurseur liquide est injecté en grande quantité mais à faible puissance afin de préserver la molécule. Ce carbone hydrogéné est un carbone « mou » (faiblement réticulé) qui s'immisce sous forme « liquide » dans tous les interstices du relief. Ce matériau semble intéressant pour ces propriétés planarisantes mais il s'agit d'un matériau ayant des problèmes de stabilité thermique et mécanique.

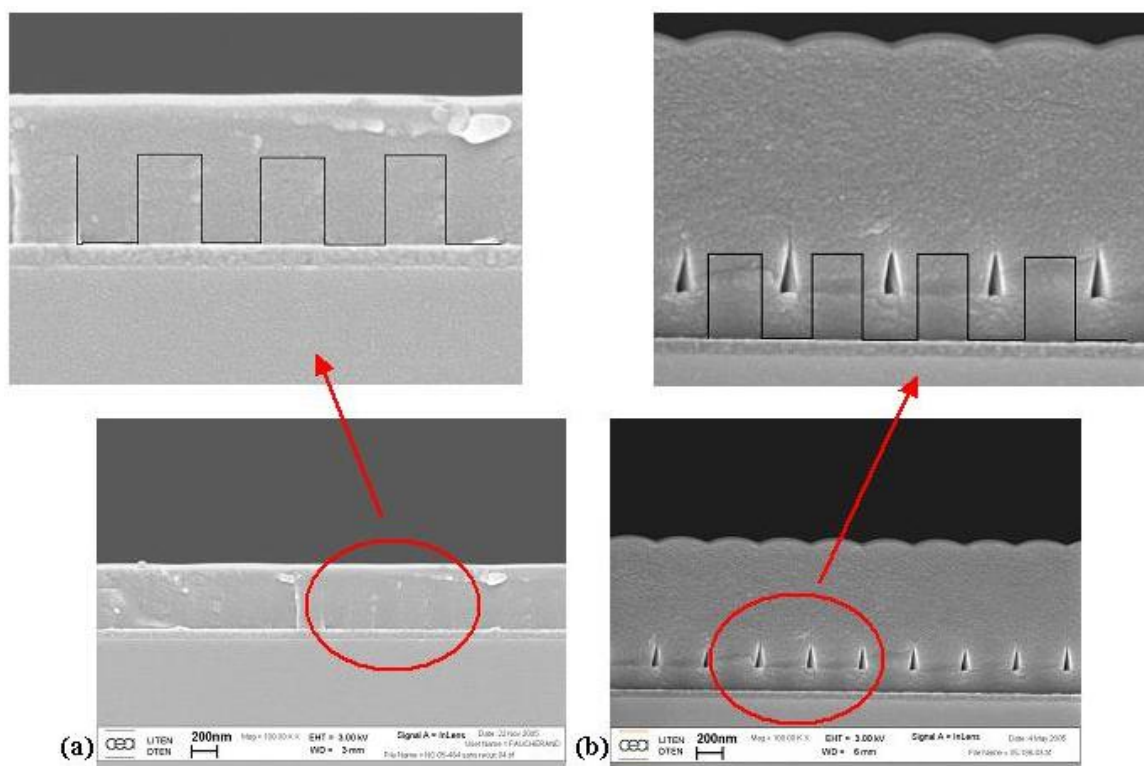


Figure 3.20 : Fractographies au MEB-FEG d'un carbone hydrogéné, a) CH faiblement réticulé et b) CH fortement réticulé.

III.2 Etude du parylène (PPX)

Les problèmes de stabilité du carbone hydrogéné nous ont poussé à chercher un autre matériau de passivation et de planarisation, c'est pourquoi l'étude du parylène a été menée. En effet, le parylène est connu pour ses propriétés de passivation et de planarisation, il est souvent utilisé pour faire adhérer des couches d'oxyde sur un substrat. Le dépôt de ce polymère s'effectue à température ambiante. Le dimère de base est d'abord vaporisé à 150°C pour former un gaz de molécules dimères, qui subit une pyrolyse à 650°C pour produire un gaz contenant le monomère. Celui-ci est alors envoyé dans la chambre de dépôt où il se recondense et polymérise sur les parois froides pour former un film de parylène.

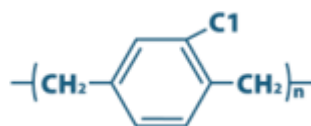


Figure 3.21 : Molécule de base du parylène de type c.

Il existe différents types de parylène, nous avons utilisé le parylène-c (figure 3.21). Celui-ci a un atome de chlore dans son cycle benzénique, ce qui augmente ses propriétés de perméation. Son spectre infrarouge est donné sur la figure 3.22. Nous pouvons remarquer que le spectre d'une couche de parylène est proche du spectre du matériau de base, le cycle benzénique est conservé (zone de 500 à

1500 cm^{-1}). En effet, les liaisons C=C vers 1590 cm^{-1} et aromatiques vers 1490 cm^{-1} sont présentes, les liaisons C-C en mode bending à 706 cm^{-1} et en mode stretching à 1450 cm^{-1} sont également visibles. Les liaisons C-H en mode bending du cycle benzénique à 820 et 865 cm^{-1} apparaissent sur le spectre infrarouge, ainsi que les liaisons C-H de CH_2 et CH_3 dans la zone située entre 2850 et 3050 cm^{-1} [Bel75].

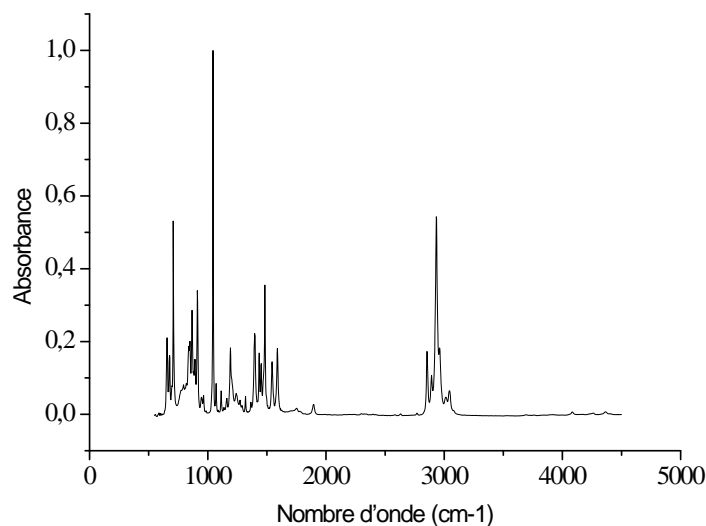


Figure 3.22 : Spectre IR d'une couche de parylène-c.

Toutefois, l'utilisation à long terme de ce matériau pose un problème car l'obtention d'un parylène de bonne qualité en PECVD est difficile. S.Mitu et al. [Mit03] ont travaillé sur ce thème, leurs résultats et ceux que nous avons pu obtenir en faisant quelques essais sur le réacteur PECVD montrent que le craquage de la molécule par plasma n'est pas simple. Le système d'injection du gaz est complexe si la douche n'est pas thermostatée, le parylène se recondense immédiatement à chaque point froid.

Concernant l'étude de conformité faite sur ce matériau, la figure 3.23a montre que le parylène propage le relief du substrat sur lequel il est déposé mais il n'y a aucune fissure sur l'épaisseur. Cette couche, déposée sur le même type de substrat patterné, ne semble pas présenter de défauts dans le matériau.

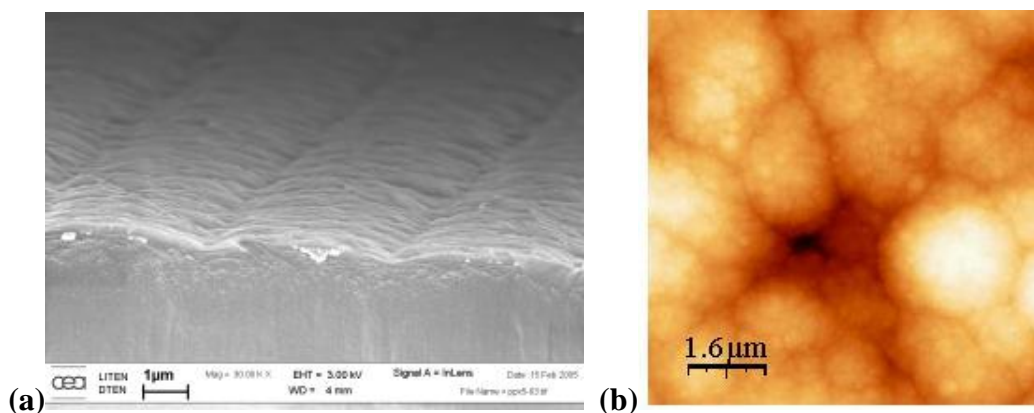


Figure 3.23 : (a) Fractographie MEB-FEG d'un dépôt de parylène, (b) Image AFM d'un dépôt de silice sur PPX/Li.

Par contre, sur l'image 3.23b obtenue sur un empilement Li/PPX/SiO_x par mesure AFM (annexe 5), le parylène semble moins planarisant que prévu, le relief du lithium est clairement visible et la rugosité moyenne est multipliée par 10 entre le parylène seul (RMS de 12 nm) et le parylène recouvrant du lithium.

III.3 Comparaison des courbes de reprise en masse en fonction de la couche de planarisation

Afin de valider les propriétés des deux matériaux de passivation et de planarisation, des essais sur des plots de lithium ont été faits (chap.2 § III.2). Sur la figure 3.24, les couches de planarisation de parylène et de carbone hydrogéné ont une épaisseur de 5 µm chacune et la couche de silice a, quant à elle, une épaisseur de 300 nm. La silice est déposée en radiofréquence et la mesure de reprise en masse est effectuée à l'air ambiant. L'échantillon PPX/SiO_x montre une accélération de la reprise en masse au bout de 1500 h tandis que l'échantillon CH/SiO_x reprend en masse dès les premières heures. Il s'agit d'un carbone hydrogéné fortement réticulé qui vieillit rapidement, sa contrainte augmente et entraîne un craquage de l'empilement complet.

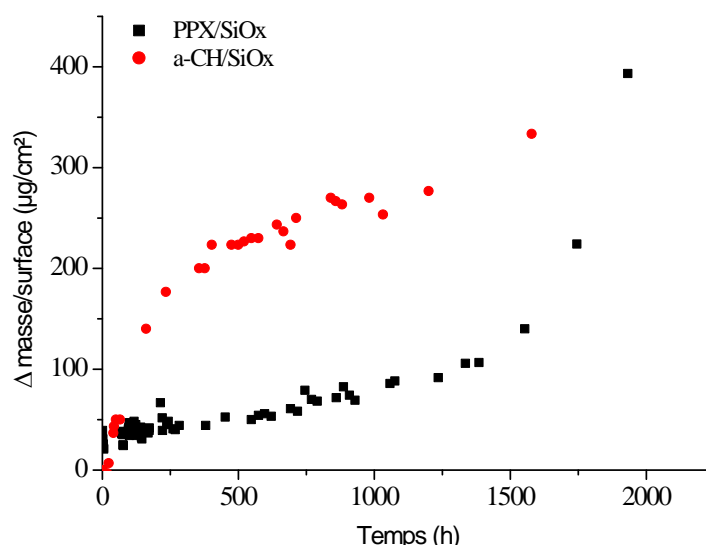


Figure 3.24 : Comparaison des reprises en masse à l'air ambiant pour deux empilements, PPX/SiO_x (RF) et CH/SiO_x (RF).

Les essais intégrant un carbone « liquide » (faiblement réticulé) n'ont pas donné de meilleurs résultats car ce carbone hydrogéné a une très mauvaise tenue mécanique et thermique, et vieillit rapidement. Le passage en enceinte climatique contraint le carbone hydrogéné, jusqu'à ce qu'il craque sous l'effet combiné du vieillissement et du recuit à 85°C. Le parylène a un effet planarisant plus important que le carbone hydrogéné, il est non contraint et surtout ce polymère est plus stable dans le temps. Par la suite, nous travaillerons donc avec ce matériau.

IV. Etude des contraintes

L'encapsulation de dispositifs plus ou moins souples nécessite de connaître les contraintes appliquées par le matériau sur ceux-ci. L'effet mécanique, engendré par un matériau contraint, n'est pas négligeable, surtout concernant les cellules solaires sur substrats souples. L'étude de la contrainte intrinsèque des différents matériaux, en fonction des paramètres de dépôt, a été effectuée.

De plus, dès les premières mesures de contrainte en vieillissement, les matériaux, qui étaient peu stables en enceinte climatique lors des mesures IR, étaient également instables lors des mesures de contraintes, en particulier pour les matériaux déposés en RF tels que la silice, le SiN_x ou le SiCH . Cette instabilité se répercute dans les empilements intégrant un de ces matériaux, en effet les essais SiOC/SiO_x et SiCN/SiO_x ont des mesures de contraintes qui se modifient dans le temps. Il faut donc se pencher sur un moyen de contrôle des contraintes dans le temps. Ce vieillissement est associé à un changement de la valeur de contrainte intrinsèque car, quand un matériau vieillit, les liaisons présentes évoluent et sa structure se modifie. Des mesures de contraintes dans le temps, ainsi que lors de cycles de température, ont été faites afin de déterminer la stabilité mécanique des matériaux.

IV.1 Etude de la contrainte pour SiO_x

IV.1.1 SiO_x déposé en RF

IV.1.1.a Evolution en fonction de la puissance

La figure 3.25 représente l'évolution de la contrainte dans la silice RF en fonction de la puissance utilisée lors du dépôt. L'augmentation de la puissance engendre une augmentation de la contrainte, cela peut s'expliquer par l'accroissement des liaisons Si-OH avec la puissance. En effet, l'augmentation des liaisons silanoles engendre une augmentation du volume du film et donc de la contrainte en compression [Haq97].

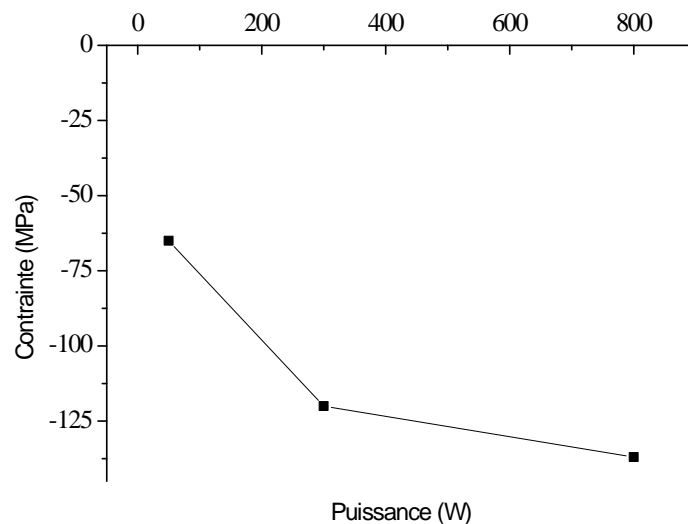


Figure 3.25 : Evolution de la contrainte en fonction de la puissance pour une silice déposée en RF.

IV.1.1.b Evolution en fonction du temps

L'étude des spectres IR de la silice déposée par radiofréquence a montré que la silice vieillit rapidement (fig.3.3). Ce vieillissement est également observable dans les mesures de contraintes, en effet la silice déposée à 300 W et 2 mbar (fig.3.26a), devient de plus en plus compressive au cours du temps. Cette évolution peut être séparée en deux parties : dans un premier temps (15j), la contrainte en compression augmente rapidement, puis elle augmente de façon plus régulière.

Cette instabilité mécanique est liée à l'instabilité observée dans les études de vieillissement. En effet, des études ont montré que la vapeur d'eau, qui diffuse à travers le film, réagit avec les liaisons Si-O pour former des liaisons silanols Si-OH. A cause de ces liaisons, le film augmente en volume et cela donne lieu à une augmentation de la contrainte en compression [Haq97, HaqN97].

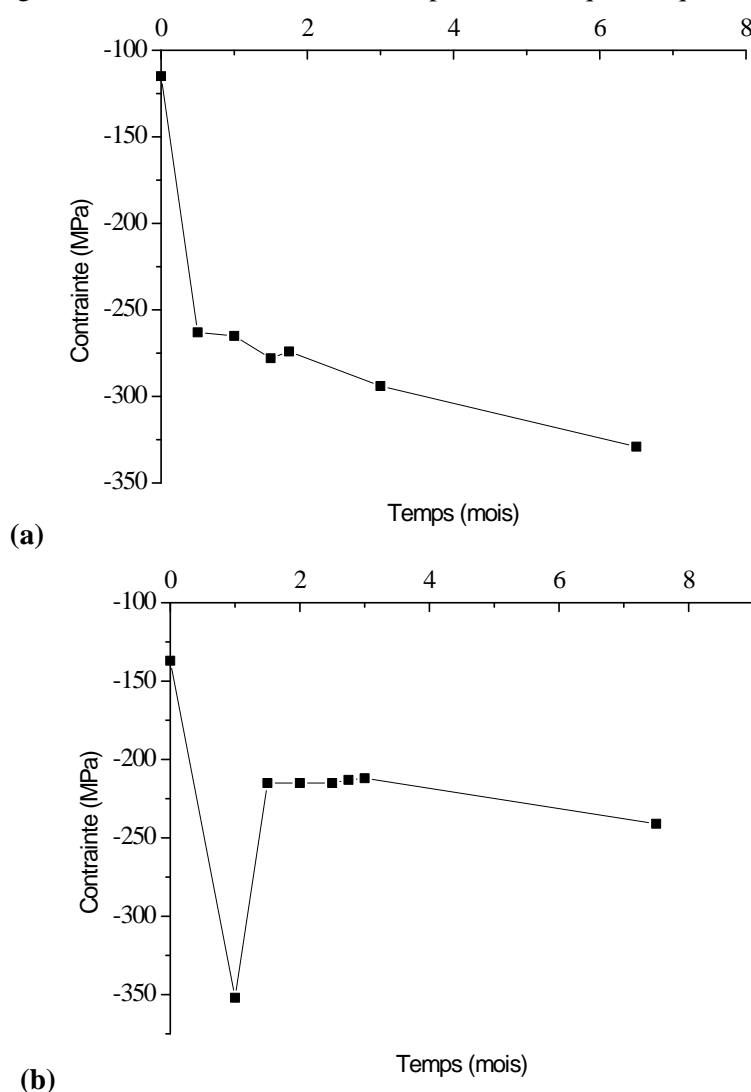


Figure 3.26 : Evolution de la contrainte en fonction du temps pour, (a) SiO_x déposée en RF à 300W et (b) SiO_x déposée en RF à 800W.

L'évolution rapide de la contrainte dans les premiers temps du vieillissement peut donc être corrélée à l'augmentation des liaisons Si-OH (fig.3.27). L'évolution moins rapide de la contrainte dans la

seconde zone est directement liée à l'augmentation moins rapide des liaisons Si-OH. Une fois que le matériau est totalement oxydé, les liaisons Si-OH n'augmentent plus et la contrainte devrait être stable.

Cette évolution a été comparée à celle de la contrainte pour une silice déposée à plus forte puissance, à 800 W et 0,25 mbar (fig.3.26b), les deux spectres IR sont quasiment identiques. Sur la figure 3.26b, la contrainte augmente fortement et rapidement, comme dans le cas de la silice à 300 W, puis celle-ci diminue d'un coup pour quasiment ne plus évoluer par la suite. En fait, la contrainte augmente rapidement jusqu'à ce que la couche craque, puis celle-ci se relaxe et forme un plateau.

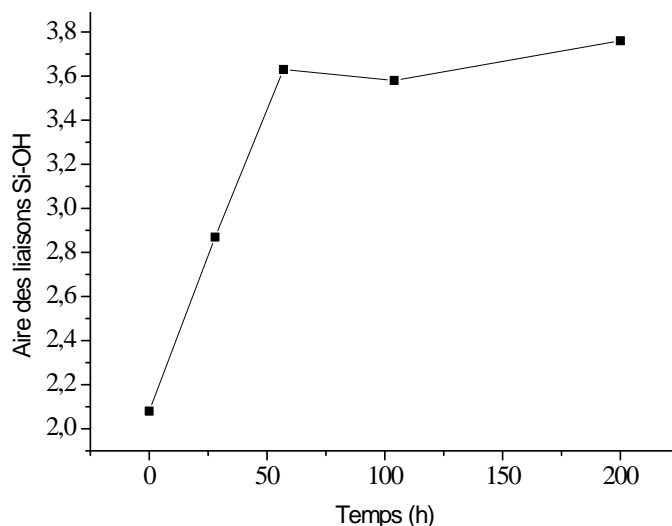


Figure 3.27 : Evolution des liaisons Si-OH dans la zone $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ en fonction du temps pour un SiO_x vieilli en enceinte climatique.

IV.1.2 SiO_x déposé en BF

IV.1.2.a Evolution en fonction de l'épaisseur du film

La figure 3.28 présente l'évolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur du film déposée. Celle-ci diminue avec l'augmentation de l'épaisseur, le réseau se relaxe. Ceci peut être dû au fait que les silices, déposées à faible épaisseur et à plus forte épaisseur, ne sont pas exactement les mêmes. Au fur et à mesure de la croissance, le matériau est modifié.

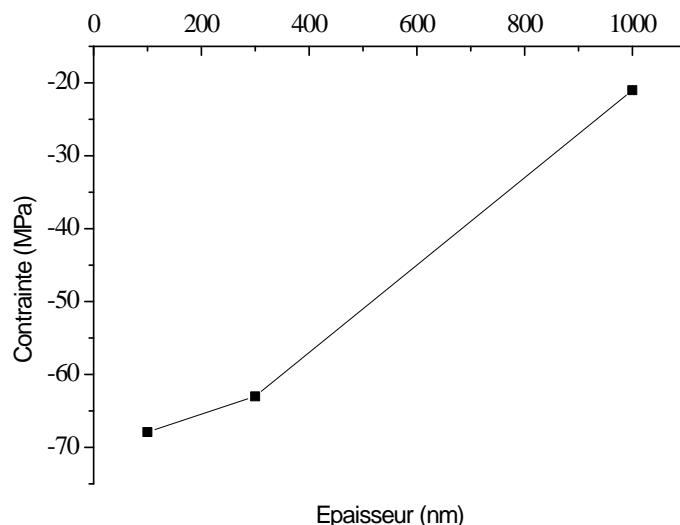


Figure 3.28 : Evolution de la contrainte en fonction de l'épaisseur de film déposée.

En effet, l'observation des spectres IR en fonction de l'épaisseur montre une augmentation des quantités de liaisons Si-O-Si. D'après la théorie proposée par Kirk [Kir88], il existe un couplage mécanique entre les deux modes AS_1 et AS_2 induit par le désordre dans un réseau de silice.

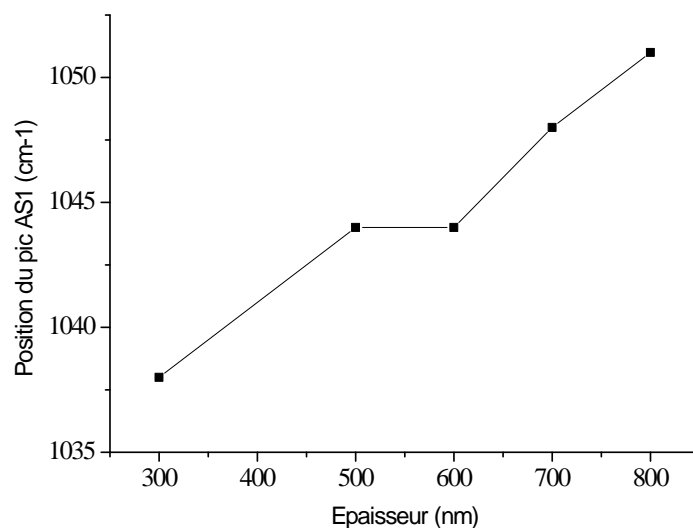


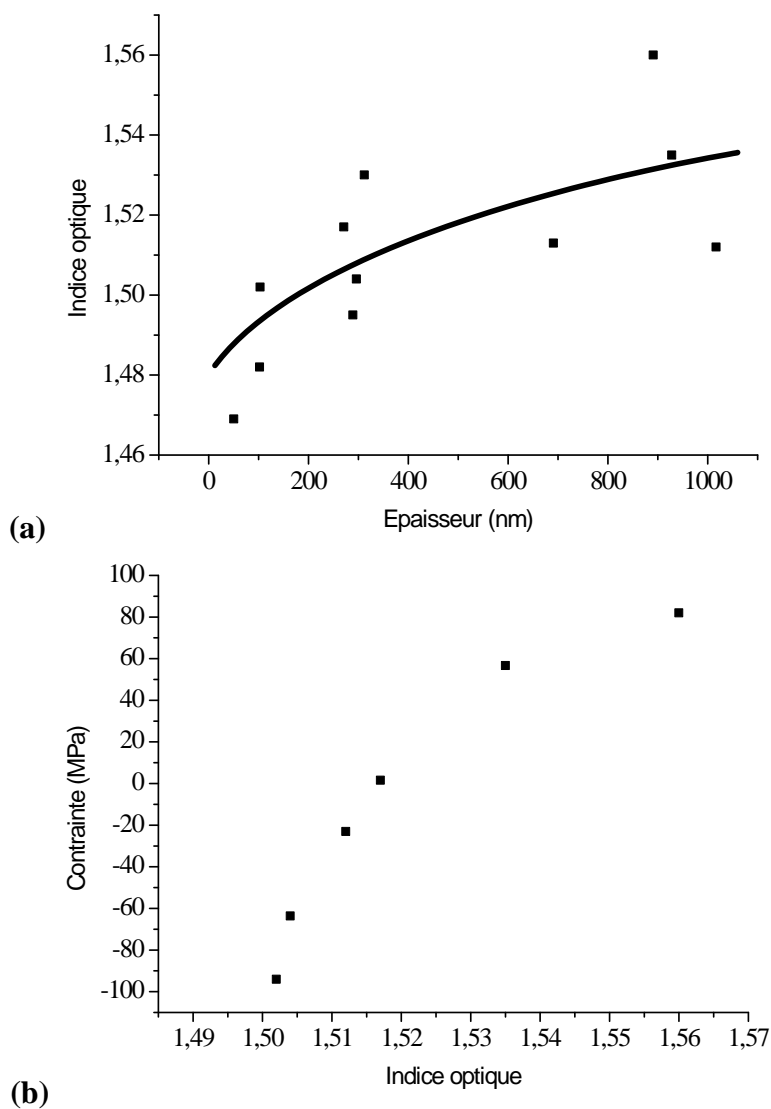
Figure 3.29 : Evolution de la position du pic AS_1 en fonction de l'épaisseur de la couche.

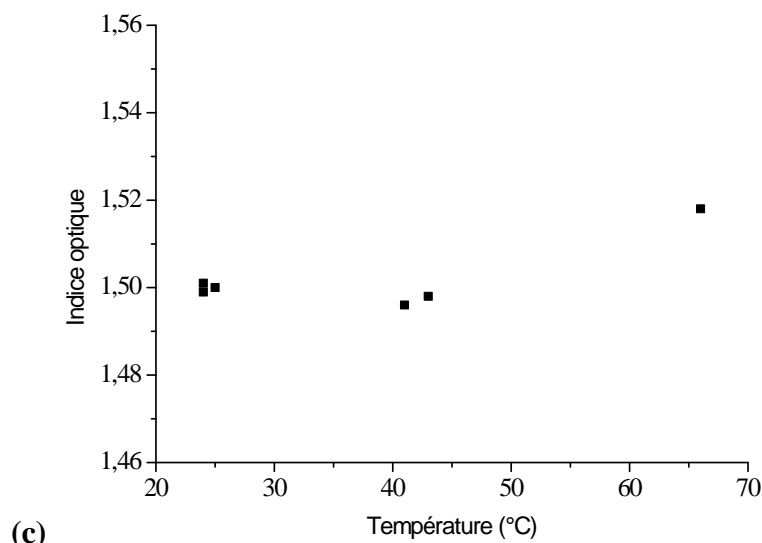
En normalisant ces spectres par rapport au maximum, des modifications apparaissent, la position de AS_1 change et se déplace vers les hauts nombres d'onde, de 1038 cm^{-1} à 1046 cm^{-1} . De plus, le rapport AS_2/AS_1 augmente ce qui est caractéristique d'une modification du réseau (relaxation) [Lan89].

IV.1.2.b Evolution en fonction de différents paramètres de dépôt

L'étude de la contrainte a permis de mettre en évidence que celle-ci est corrélée à certains paramètres des couches. En effet, la valeur de l'indice optique est directement liée à la structure de la couche et donc à sa contrainte intrinsèque. Sur les courbes suivantes, il existe une interdépendance entre l'indice

optique, l'épaisseur du dépôt et la contrainte dans le matériau. Sur la figure 3.30a, l'indice dépend de l'épaisseur du dépôt. En effet, comme remarqué précédemment (IV.1.2.a), au fur et à mesure du temps de dépôt, le matériau se modifie, l'indice optique change et la contrainte intrinsèque varie (fig.3.30b).





(c) *Figure 3.30 : Pour une silice déposée en BF (a) évolution de l'indice optique en fonction de l'épaisseur, (b) évolution de la contrainte en fonction de l'indice optique, (c) évolution de l'indice optique en fonction de la température de dépôt à épaisseur constante (550 nm).*

L'augmentation de l'indice avec l'épaisseur peut être liée à l'augmentation des liaisons Si-H vers 870 cm^{-1} dans la couche (fig.3.31). L'augmentation des liaisons Si-H, par rapport aux liaisons Si-O-Si, va dans le sens d'une augmentation de l'indice [Dia04] et diminuerait la contrainte car ces liaisons sont des liaisons terminales moins contraintes que les liaisons Si-O-Si (fig.3.30b).

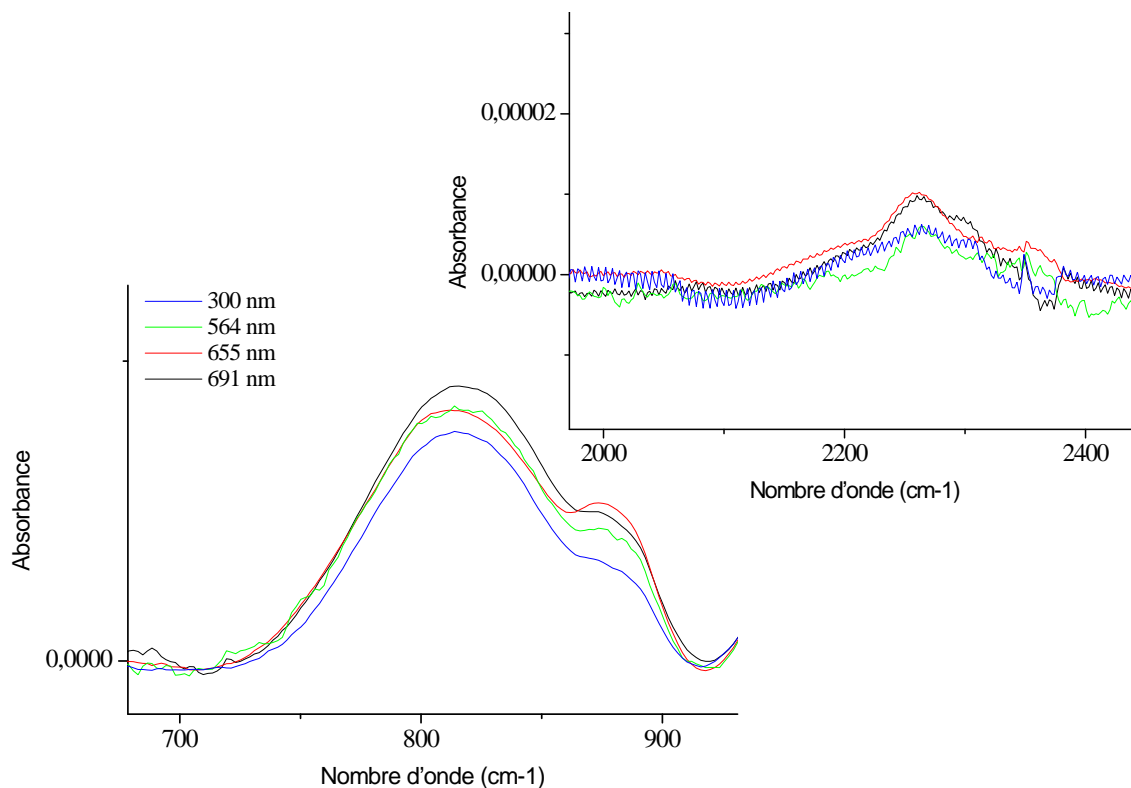


Figure 3.31 : Evolution des liaisons Si-H dans un matériau SiO_x en fonction de l'épaisseur⁹.

⁹ Les spectres ont été normalisés par rapport à leur épaisseur.

L'intégration d'une quantité plus importante de liaisons Si-H peut avoir deux origines : soit il s'agit d'un effet de la température à la surface de l'échantillon lié à l'échauffement (dû au temps de dépôt), soit il s'agit d'une modification de la chimie du plasma et par voie de conséquence du matériau.

La courbe 3.30c montre l'effet de la température (dans une gamme de température à laquelle l'échantillon est susceptible d'être confronté) sur l'indice. Cet effet est faible entre 25 et 65°C (passage de 1,5 à 1,515). Ceci nous permet de supposer, si l'hypothèse, selon laquelle n augmente avec les liaisons Si-H, est acceptée, que l'effet de la température sur la création de liaisons Si-H est faible. L'hypothèse d'un changement de chimie en cours de dépôt est donc la plus probable. En effet, le plasma BF évolue en fonction du temps, la puissance réfléchie augmente durant le dépôt et le recouvrement de l'électrode (la douche) au fur et à mesure change la configuration du réacteur. Durant le dépôt, pour avoir une augmentation des liaisons Si-H, le silane doit être moins dissocié et donc un léger déficit en O par rapport au SiH_4 apparaît.

IV.1.2.c Evolution en fonction du temps pour différentes épaisseurs

La figure 3.32 permet d'observer l'évolution des contraintes de silices de différentes épaisseurs. La silice de 100 nm vieillit plus rapidement que les deux autres silices, ceci est sûrement dû à l'interface entre la couche et la plaquette de silicium, qui, dans ce cas, est non négligeable par rapport à l'épaisseur totale de la couche. En effet, l'interface peut être considérée comme une très fine couche SiO_x présentant des défauts dans son réseau (impuretés liées à la surface, liaisons différentes avec le substrat) qui fragilisent le matériau.

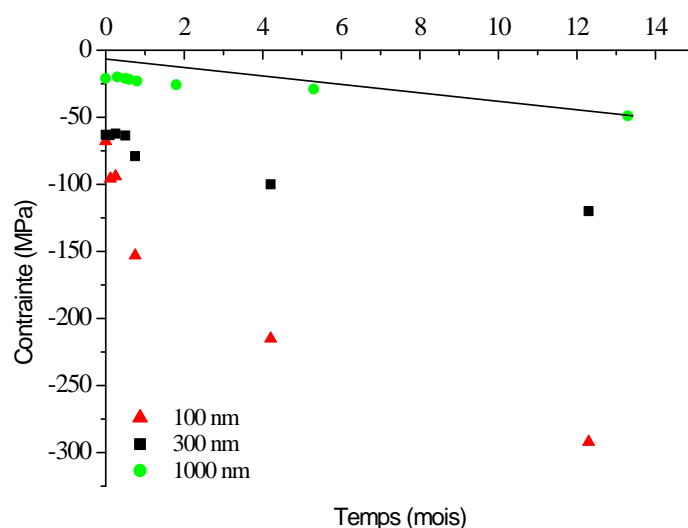


Figure 3.32 : Evolution de la contrainte en fonction du temps pour des silices d'épaisseur différente déposées par BF, 100nm, 300nm, 1000nm.

Les couches de 300 et 1000 nm ont des évolutions comparables, même si la couche de 300 nm semble augmenter en compression légèrement plus rapidement que la silice d'un micron. Plus la silice est de faible épaisseur, plus elle vieillit dans le temps.

IV.1.3 Comparaison entre SiO_x déposé en RF et en BF

Il est intéressant de comparer les évolutions de deux silices déposées en RF et BF. Sur la figure 3.33, la différence de stabilité, qui existe entre ces deux matériaux ayant la même épaisseur totale d'un micron, est nette. La silice BF est moins contrainte et beaucoup plus stable que la silice déposée par RF. Ceci est dû à la différence des quantités de liaisons Si-OH intégrées dans le temps entre les deux matériaux.

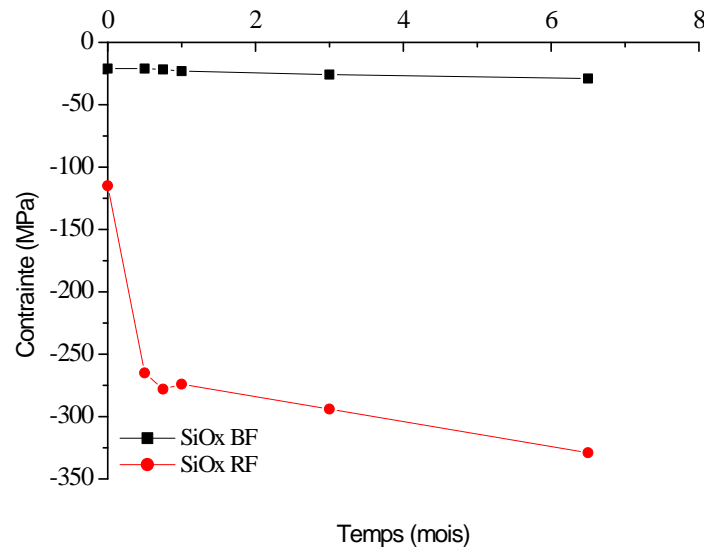


Figure 3.33 : Comparaison des évolutions de la contrainte des silices déposées en RF et en BF.

IV.2 Evolution de la contrainte pour SiN_x en fonction du temps

La contrainte du matériau SiN_x en RF n'a pas été mesurée car ce matériau s'est révélé rapidement inapproprié en tant que matériau barrière. La figure 3.34 donne l'évolution de la contrainte du nitrure de silicium BF dans le temps, la contrainte diminue puis se stabilise, ce processus est le même que celui observé dans le vieillissement de la silice RF. Toutefois, comparativement à la silice BF, ce matériau est moins stable mécaniquement.

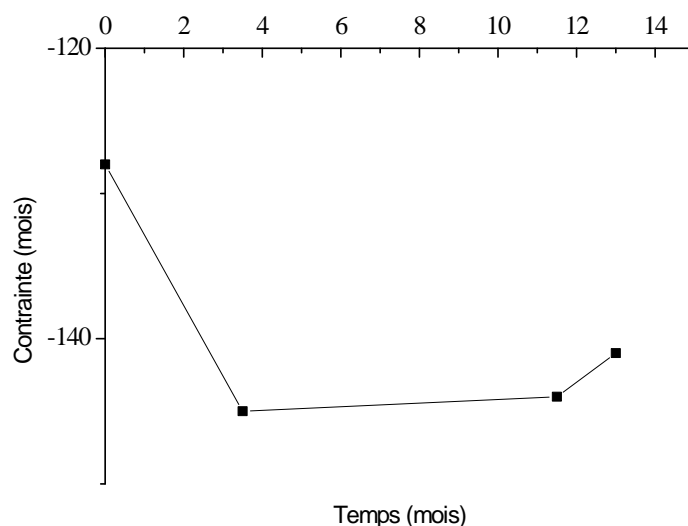


Figure 3.34 : Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un matériau $\text{SiN}_x \text{ BF}$.

IV.3 Conclusion

L'étude des contraintes intrinsèques dans les matériaux monocouches a permis de déterminer la stabilité mécanique des différents matériaux. D'après les résultats obtenus, cette stabilité mécanique est liée à la stabilité dans le temps du matériau. En effet, le matériau le plus stable en vieillissement (l'oxyde de silicium déposé en BF) est également le matériau le plus stable en contrainte.

Concernant la silice, l'instabilité mécanique est liée à l'augmentation des liaisons Si-OH, qui augmente le volume entraînant une évolution de la contrainte. L'instabilité dépend de différents paramètres, bien que la contrainte intrinsèque soit théoriquement indépendante de l'épaisseur, nous avons vu des variations suivant ce paramètre. En effet, plus le matériau est épais, plus la couche est relaxée et moins la contrainte évolue dans le temps. La différence de stabilité observée par spectroscopie IR, entre les deux silices déposées en RF et en BF, se retrouve dans les études de contraintes. Le matériau le plus adapté à des applications barrières est la silice BF.

Concernant le nitrure de silicium déposé en BF, sa contrainte est plus importante que celle de la silice BF et son instabilité est plus grande mais reste acceptable par rapport aux autres matériaux étudiés tels que le carbone amorphe, le SiOC , le SiCH , etc... Ces matériaux, qui étaient totalement instables lors des mesures IR, se sont révélés fortement contraints et instables dans le temps.

V. Résultats d'encapsulation

Ces deux études paramétriques et de contrainte ont été couplées avec la vérification des propriétés barrières des matériaux étudiés, afin de corrélérer la stabilité dans le temps et mécanique avec les performances barrières des monocouches.

V.1 Résultats sur SiO_x

V.1.1 Comparaison SiO_x déposé en RF et en BF

Concernant la silice, deux jeux de paramètres de dépôt ont été établis, un en RF et un en BF, susceptibles de donner des résultats intéressants en perméation. Il s'agit des deux silices présentées précédemment (chap.3 § I.2 et I.3). La figure 3.35 permet la comparaison entre ces deux silices déposées, la silice RF est également comparée à une autre silice déposée en RF à forte puissance (800 W) ayant sensiblement le même spectre IR et les mêmes propriétés de vieillissement. Toutes ces silices ont une même épaisseur de 500 nm.

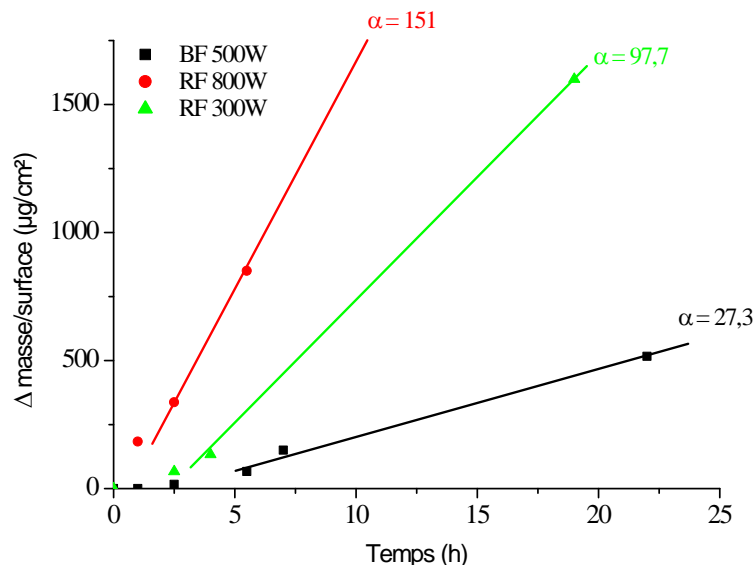


Figure 3.35 : Comparaison des reprises en masse de différentes silices de 500 nm, déposée par RF à 800 W, déposée par RF à 300 W et déposée par BF à 500 W.

La silice déposée en basse fréquence a de bien meilleure performance barrière que les deux silices radiofréquences. En effet, en se référant à l'étude des différents matériaux (chap.3 § I.2 et I.3), la silice BF a un spectre IR contenant moins de liaisons « parasites » que celui de la silice RF, les liaisons Si-OH sont inexistantes et les liaisons Si-H sont moins nombreuses par rapport au spectre IR de la silice RF. Cela se traduit par un matériau plus dense et plus stable, conditions nécessaires à une bonne couche barrière. Le facteur d'amélioration entre ces deux types de silices (BF et RF à 300 W) est de 3,6.

Concernant les deux silices RF, une différence importante est observable. Pour ces deux échantillons, les spectres IR sont quasiment équivalents, avec peut être une quantité légèrement supérieure de

liaisons Si-OH dans le spectre IR de la silice déposée à 800 W. L'explication de cette différence de performances se trouve dans les images obtenues au MEB-FEG (fig.3.36), où il apparaît que la silice RF déposée à 800 W a une structure particulière.

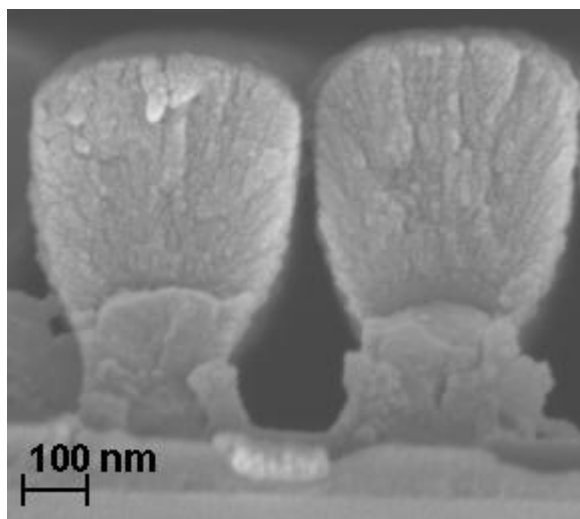


Figure 3.36 : Image MEB-FEG d'une silice RF déposée à forte puissance (800 W) sur un substrat patterné.

L'image montre que ce matériau a une croissance colonnaire du dépôt, les fissures verticales observées permettent une plus grande diffusion des molécules de gaz à travers la couche et donc une perméabilité importante. Les différences observées en terme de stabilité entre ces différentes silices se retrouvent donc dans les performances barrières.

De même, des valeurs de perméation en eau ont été obtenues par le « test lithium » par la méthode de calcul décrite dans le chapitre 3 (§ IV.1.1). Les valeurs WVTR obtenues en enceinte climatique montrent un facteur 5 entre deux matériaux SiO_x déposés en BF et en RF (tableau 3.11).

Matériau	Plasma	Conditions		Epaisseur (nm)	WVTR (g/m ² /j)
SiO_x	RF	300 W	2 mbar 85°C, 85%RH	500	23,5
SiO_x	BF	500 W	0,5 mbar 85°C, 85%RH	1000	4,85

Tableau 3.11 : Mesures de perméation en eau par le « test lithium » pour des matériaux monocouches.

L'obtention d'un matériau stable permet donc de se rapprocher d'un matériau barrière. Par la suite, nous n'avons retenu que la silice BF pour les essais d'encapsulation.

V.1.2 Effet de l'épaisseur

L'étude comparative des deux silices a permis d'orienter les recherches vers une silice déposée en BF et une étude a été menée sur l'effet de l'épaisseur de celle-ci. La figure 3.37 présente la pente de reprise en masse, qui est directement liée à la perméation de la couche barrière (chap.3 § II), en fonction de l'épaisseur. Elle diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Il s'agit du type de

comportement déjà observé pour les taux de perméation OTR et WVTR en fonction de l'épaisseur, qui permet de déterminer l'épaisseur critique d'un matériau [Let03].

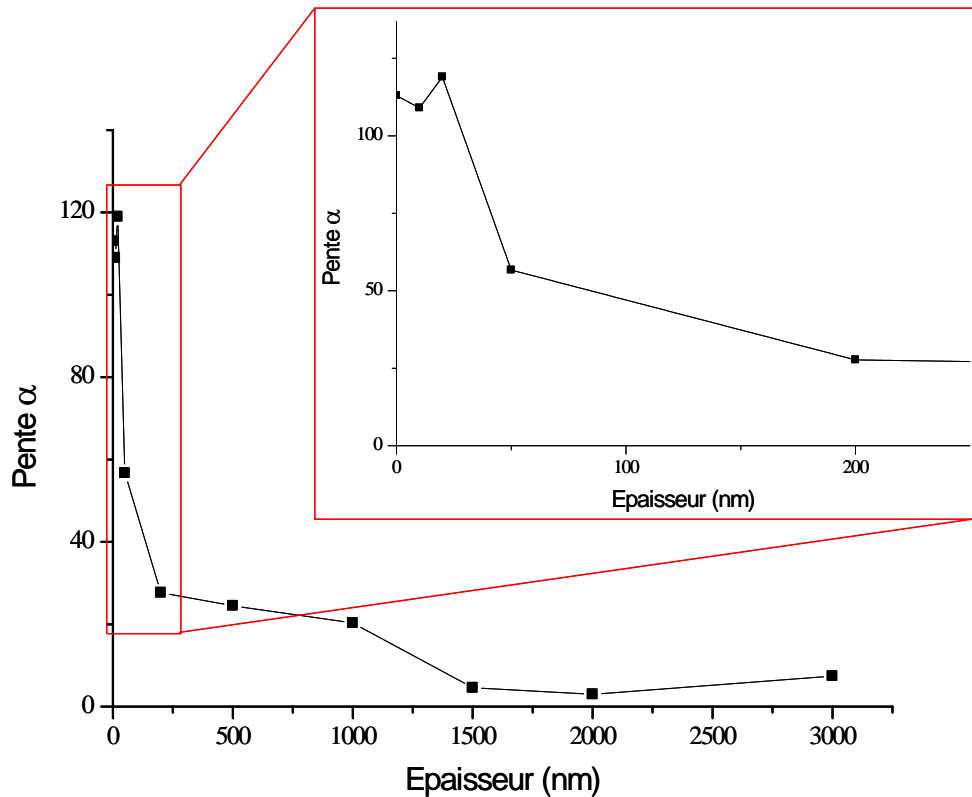


Figure 3.37 : Pente de la reprise en masse en fonction de l'épaisseur de la silice.

La courbe de la figure 3.37 peut être séparée en plusieurs zones et comparée à la courbe théorique de la perméation en fonction de l'épaisseur présentée sur la figure 38 à droite. La zone 1 correspond à la zone de l'épaisseur critique, en dessous de laquelle l'effet barrière est nul (pente de 120 sur l'agrandissement de la zone 0-250 nm) et au dessus de laquelle la perméation décroît rapidement. Pour la silice déposée en BF, l'épaisseur critique se situe entre 20 et 50 nm. La zone 2 montre une diminution moindre de la pente de reprise en masse, on se situe dans une zone où la perméation n'est plus dépendante de l'épaisseur mais régie par les défauts présents dans la couche [Let03]. Dans la dernière zone, l'augmentation de l'épaisseur engendre une augmentation de la pente. En effet, le couple contrainte intrinsèque/épaisseur est trop important et la couche craque. Une fois que la couche a craqué, les chemins de diffusion des molécules de gaz sont plus importants et la perméation est plus grande.

Le résultat optimal est obtenu pour une épaisseur de 2 μm , ceci se corrèle avec les études faites dans la littérature sur la distribution et la taille des défauts présents dans les couches barrières (chap.1 § I.4). En effet, A.S.Da Silva Sobrinho *et al.* [DaS98, DaS99] ont montré que, pour un film SiO_x de bonne qualité, les micro-défauts ont en moyenne un diamètre d'environ 1 μm et que la plupart des défauts ont un diamètre inférieur à 2 μm . Tandis que A.Grüniger *et al.* [Gru04] ont pu conclure sur une épaisseur optimale permettant d'avoir une silice de bonne qualité par rapport au diamètre moyen des

défauts, cette épaisseur optimale a été évaluée à 2 μm . Il semble donc que notre échantillon à 2 μm présente la pente la plus faible car la majorité des défauts ont pu être recouverts par l'effet de l'épaisseur.

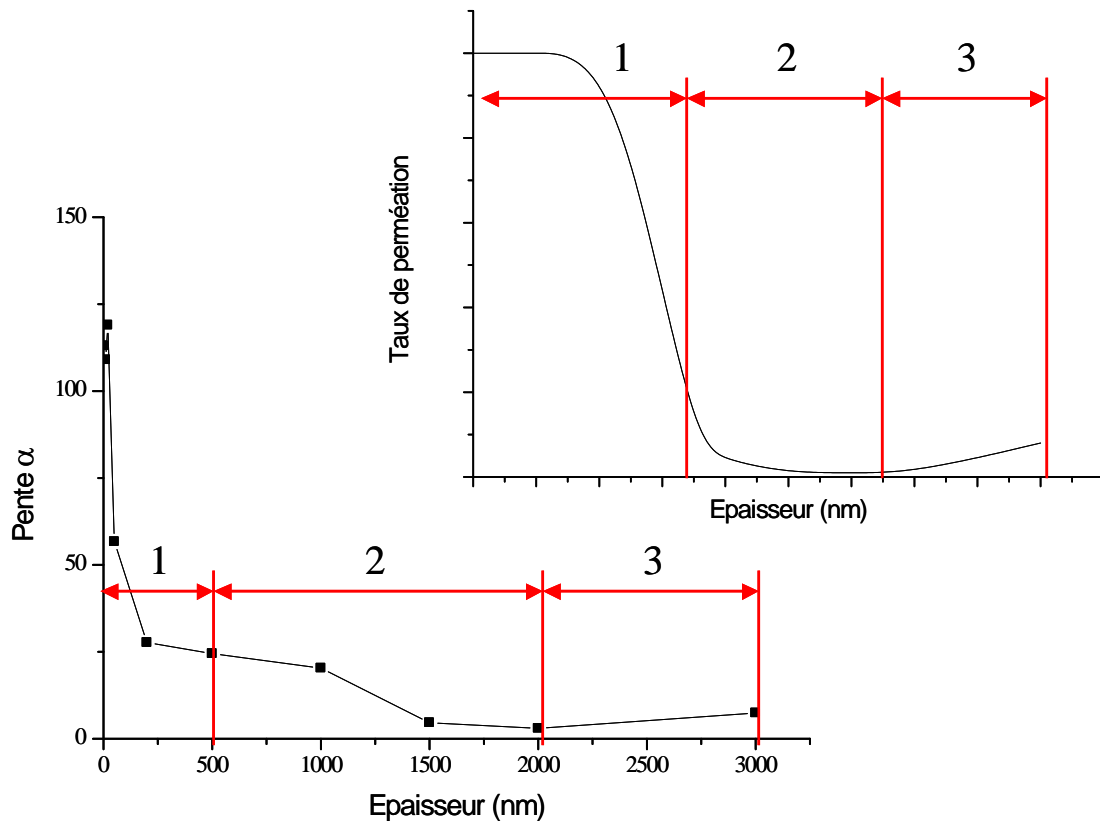


Figure 3.38 : Représentation des taux de perméation en fonction de l'épaisseur et distinction des différentes zones.

Pour l'utilisation de ce matériau pour des encapsulations, il faudra se placer dans une gamme d'épaisseurs allant de 20 nm à 2 μm .

V.2 Résultats sur SiN_x

Les essais d'encapsulation effectués à partir de nitrure de silicium déposé en RF n'ont donné que de mauvais résultats, il est impossible de les placer en enceinte climatique. En revanche, le SiN_x déposé en BF présente de bien meilleurs résultats. Différents essais ont été menés afin de trouver son épaisseur critique. La figure 3.39 donne la pente en fonction de l'épaisseur, une courbe semblable à celle de la silice BF est obtenue : une décroissance rapide de la pente, ici le plateau n'est pas visible pour ce matériau car pour l'épaisseur de 25 nm se situe déjà au dessus de l'épaisseur critique. Cette décroissance est suivie d'une autre décroissance plus faible entre 50 et 500 nm correspondant à la zone gérée par les défauts.

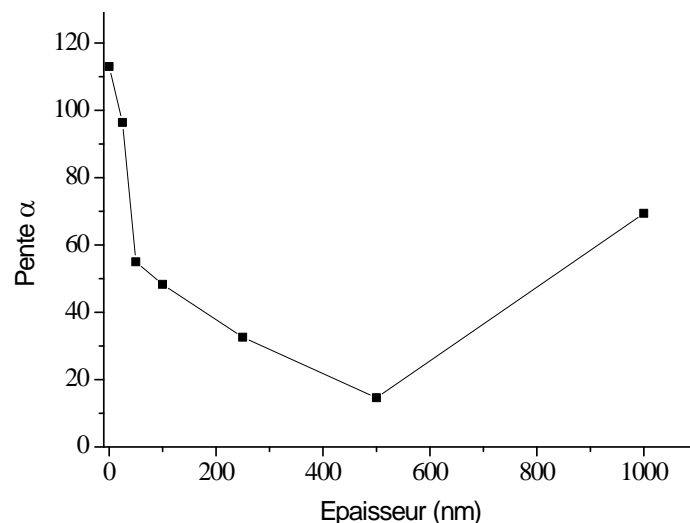


Figure 3.39 : Pente de reprise en masse en fonction de l'épaisseur de SiN_x .

Toutefois la diminution de la pente est plus importante que celle observée dans le cas de la silice. Enfin, la troisième zone, où la pente remonte, apparaît de manière plus prononcée que pour la silice et pour des gammes d'épaisseur plus faible (entre 500 nm et 1 μm). Dès 1 μm d'épaisseur, le couple contrainte intrinsèque/épaisseur est trop important et les performances diminuent immédiatement. Lors de l'utilisation de ce matériau, il ne faudra pas dépasser 500 nm d'épaisseur.

V.3 Comparaison des propriétés barrières des matériaux

Les études de vieillissement et d'optimisation des différents matériaux, ainsi que les essais d'encapsulation ont permis d'éliminer définitivement certains matériaux sur tous ceux étudiés. La figure 3.40 compare les performances barrières obtenues (pente) pour différents matériaux.

D'après les études de stabilité, le carbone amorphe et le carbure de silicium hydrogéné (SiCH) étaient les matériaux présentant les plus mauvaises propriétés. Sur la figure suivante, ces deux matériaux présentent les pentes les plus élevées, un facteur 100 les sépare des matériaux SiN_x et SiO_x . Les différences observées entre les matériaux déposés en RF et en BF se retrouvent également dans les résultats d'encapsulation, la silice RF a une pente plus élevée que la silice BF.

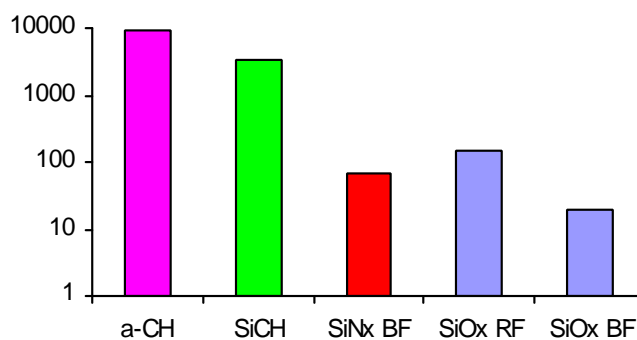


Figure 3.40 : Pente de reprise en masse des matériaux en monocouches.

A partir de l'étude de stabilité et de ces résultats d'encapsulation, nous avons choisi de travailler, par la suite, sur les deux matériaux suivants déposés en BF : la silice et le nitrure de silicium.

VI. Conclusion

Les premières études paramétriques des différents matériaux ont permis de définir des conditions de dépôt, pour lesquelles le spectre IR est le plus « propre » possible, c'est-à-dire où les quantités de liaisons peu stables (Si-H, Si-OH, N-H, Si-O-C, etc...) sont minimales. Une fois ces conditions définies, les matériaux obtenus ont été vieillies en enceinte climatique et leurs stabilités dans le temps ont été comparées. Une étude des contraintes intrinsèques a été menée en parallèle à l'étude paramétrique, afin de déterminer l'effet de celles-ci sur les futurs dispositifs et de vérifier la stabilité mécanique des matériaux. Ces études ont montré que la stabilité mécanique est liée à la stabilité des spectres IR dans le temps.

D'après ces études, les matériaux, qui se sont révélés les plus adaptés à une application barrière, sont l'oxyde et le nitrure de silicium déposés en basse fréquence. Ceci a été confirmé par les essais d'encapsulation, ce sont ces mêmes matériaux qui présentent la pente la plus faible, et donc la perméation la plus faible. Toutefois, les résultats sont insuffisants comme le montre les mesures de perméation, nous sommes encore loin des valeurs attendues et nécessaires à une durée de vie importante, et cela quel que soit le matériau.

Par la suite, nous travaillerons donc sur des matériaux multicouches élaborés à partir des matériaux étudiés en monocouche dans ce chapitre, ceci afin de stopper la propagation des défauts d'une couche à l'autre et ainsi complexifier le chemin de diffusion des molécules de gaz. Les matériaux retenus pour les applications multicouches sont donc l'oxyde et le nitrure de silicium, mais également le matériau SiCN déposé en RF qui présente une bonne stabilité dans le temps malgré une contrainte importante. Des essais seront également menés avec le matériau SiOC, qui est moyennement stable mais qui a l'avantage d'avoir une contrainte quasi nulle, afin de gérer les contraintes dans les multicouches.

Références

- [Ay04] F.Ay, A.Aydenli, Optical Materials 26 (2004) 33-46
- [Bel75] L.J.Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules vol.1 (1975)
- [Bes03] G.Beshkov, S.Lei, V.Lazarova, N.Nedev, S.S.Georgiev, Vacuum 69 (2003) 301-305
- [Bul98] P.V.Bulkin, P.L.Swart, B.M.Lacquet, J. Non-Crys. Solids 226 (1998) 58-66
- [Cha05] M.Chayani, H.Caquineau, B.Despax, J.Dandet, R.Berjoan, Thin solid films 471 (2005) 53-62
- [Cre01] M.Createore, F.Palumbo, R.d'Agostino, P.Fayet, Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001) 163-168
- [DaS98] A.S.Da Silva Sobrinho, M.Latrèche, G.Gzeremuskin, J.E.Klemberg-Sapieha, M.R.Wertheimer, J.Vac.Sci.Technol. A16 (1998) 3190
- [DaSi99] A.S.Da Silva Sobrinho, G.Gzeremuskin, M.Latrèche, G.Dennler, M.R.Wertheimer, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 1204-1210
- [Dia04] B.Diaz, J.A.Rodriguez, M.Riera, A.Llobera, C.Dominguez, J.Tutor, Microelectronics J. 35 (2004) 65-67
- [Gru04] A.Grüninger, Ph.Rudolf von Rohr, Thin Solid Films 459 (2004) 308-312
- [Gru06] A.Grüninger, A.Bieder, A.Sonnenfeld, Ph.Rudolf von Rohr, U.Müller, R.Hauert, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 4564-4571
- [Haq97] M.S.Haque, H.A.Naseem, W.D.Brown, Thin Solid Films 308-309 (1997) 68-73
- [HaqN97] M.S.Haque, H.A.Naseem, W.D.Brown, J.Appl.Phys. 82 (6) (1997) 2922-2932
- [Hua03] W.Huang, X.Wang, M.Sheng, L.Xu, F.Stubhan, L.Luo, T.Feng, X.Wang, F.Zhang, S.Zou, Mat. Sci. Eng. B98 (2003) 248-254
- [Jeh07] N.Jehanathan, B.Walmsley, Y.Liu, J.Dell, J.Alloys & Compounds 437 (2007) 332-338
- [Kir88] C.T.Kirk, Phys.Rev.B 38 (1988) 1255
- [Lam98] R.Lamendola, P.Favia, F.Palumbo, R.d'Agostino, Eur.Phys.J.Appli.Phys. 4 (1998) 65-71
- [Lan89] P.Lange, J.Appl.Phys., 66 (1) (1989)
- [Let03] Y.Leterrier, Progress in materials Science 48 (2003), 1-55
- [Mar03] S.Martin, Mécanismes de croissance et propriétés de couches minces de silice hydrogénée réalisées par décharge lumineuse à la pression atmosphérique en mélange silane, protoxyde d'azote, azote, Thèse de doctorat de l'université Toulouse III (2003)
- [Mit03] S.Mitu, S.Bauer-Gogonea, H.Leonhartsberger, M.Lindner, S.Bauer, G.Dinescu, Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 124-130
- [Plo00] V.G.Ploynichenko, V.O.Sokolov, E.M.Dianov, J. Non-Cryst. Solids 261 (2000) 186-194
- [San96] H.M.Sang, S.A.Eray, Thin solid films 290-291 (1996) 427-434
- [Soc80] G.Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies (1980)
- [The90] J.A.Theil, D.V.Tsu, G.Lucovsky, J.Electron.Mater. 19 (1990) 209
- [TheT90] J.A.Theil, D.V.Tsu, M.W.Watkins, S.S.Kim, G.Lucovsky, J.Vac.Sci.Technol.A 8 (1990) 1374

[Vas06] E.Vassallo, A.Cremona, L.Laguardia, E.Mesto, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 3035-3040

[Wuu05] D.S.Wuu, W.C.Lo, C.C.Chiang, H.B.Lin, L.S.Chang, R.H.Horng, C.L.Huang, Y.J.Gao, Surf. Coat. Technol. 197 (2005) 253-259

[WuuL05] D.S.Wuu, W.C.Lo, C.C.Chiang, H.B.Lin, L.S.Chang, R.H.Horng, C.L.Huang, Y.J.Gao, Surf.Coat.Technol. 198 (2005) 114-117

Chapitre 4

Système d'encapsulation

multicouche

I . Effet d'un multicouche	97
I.1 Etude des propriétés d'encapsulation d'un multicouche SiO _x	97
I.1.1 Effet d'un traitement de surface.....	97
I.1.2 Choix du gaz de traitement	99
I.1.3 Optimisation du traitement de surface	100
I.2 Etude du multicouche SiN _x	102
I.3 Etude des propriétés d'encapsulation d'un multicouche SiO _x /(SiOC, SiN _x , SiCN). ..	102
I.4 Conclusion	104
II . Caractérisation du traitement argon.....	104
II.1 Etude de la contrainte dans un multicouche SiO _x	104
II.2 Effet de l'état de surface	105
II.2.1 Mesures AFM	105
II.2.2 Mesures MEB-FEG	107
II.3 Mesures de densité.....	107
II.4 Mesures infrarouges	109
II.4.1 Mesures IR sur le matériau SiO _x	109
II.4.2 Mesures IR sur le matériau SiN _x	110
II.5 Mesure TOF-SIMS	111
II.6 Conclusion	113
III . Etude de l'effet des interfaces sur le phénomène de perméation	114
III.1 Effet du nombre d'interfaces	114
III.2 Etude des propriétés d'encapsulation en fonction de l'épaisseur totale du multicouche	118
III.3 Essais SiO _x /SiN _x	122
III.4 Conclusion.....	124
IV . Conclusion	124

Chapitre 4 Etude du système d'encapsulation multicouche

Les résultats obtenus pour les systèmes monocouches ont donné des performances intéressantes, toutefois ces résultats ne sont pas suffisants. L'utilisation d'un multicouche est envisagée pour résoudre deux problèmes importants : tout d'abord, diminuer la propagation des défauts, ensuite palier aux problèmes de craques à forte épaisseur, soit en diminuant l'épaisseur totale, soit en permettant la gestion des contraintes dans des empilements à forte épaisseur. Dans un premier temps, des essais ont été effectués sur des multicouches d'un même matériau : l'oxyde de silicium (SiO_x), ceci afin d'éviter les problèmes liés à la différence de coefficients de dilatation thermique entre deux matériaux, ainsi que les problèmes liés à la gestion de la contrainte dans un multicouche. Dans ce type de multicouche, l'effet d'un post-traitement plasma après chacune des couches a été étudié afin de créer des interfaces franches entre deux couches SiO_x . Puis des multicouches intégrant différents matériaux ont été testés tels que $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$, SiO_x/SiOC , SiO_x/SiCN , etc.... Les mesures au « test lithium » ont permis de mettre en évidence deux empilements donnant les meilleurs résultats : les multicouches SiO_x et $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$.

Dans ce chapitre, nous commencerons par l'étude de l'effet d'un dépôt multicouche et nous parlerons notamment de l'effet du post-traitement. Puis les caractérisations de ce post-traitement seront présentées à travers diverses mesures de densité, de composition chimique, d'état de surface et de contrainte. Enfin, nous présenterons l'étude des interfaces et leurs effets sur le phénomène de perméation.

I. Effet d'un multicouche

I.1 Etude des propriétés d'encapsulation d'un multicouche SiO_x

I.1.1 Effet d'un traitement de surface

La figure 4.1 compare les courbes de reprise en masse de trois échantillons : un monocouche SiO_x et deux multicouches avec et sans traitement plasma entre chacune des couches. Cette figure permet de mettre en évidence l'effet d'un multicouche sur la valeur de la pente α .

En effet, le simple fait de déposer dix couches de SiO_x , en coupant le plasma entre deux dépôts consécutifs, ne permet pas d'augmenter significativement les performances barrières. La pente α passe de 20,3 à 18,7, cette variation se situe dans la barre d'erreur des mesures de reprise en masse (Chap.2 §V.1.2). La structure d'une couche n'étant pas parfaite, la propagation d'une partie des défauts se poursuit lors de la croissance de la couche suivante. Au contraire, l'intégration d'un traitement de surface (ici un traitement argon), entre chacune des couches, permet d'améliorer très nettement les performances (d'un facteur 4). L'utilisation d'un plasma de gaz inerte par rapport au lithium, ici un

plasma d'argon en basse fréquence, permet la création d'une interface. Chaque couche de silice est « indépendante », en terme de croissance et de défauts, et est séparée des couches adjacentes.

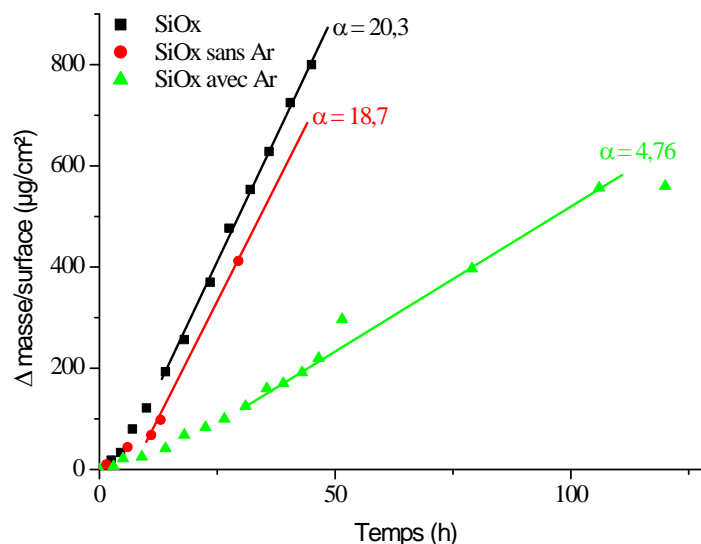


Figure 4.1 : Effet d'un multicouche d'épaisseur totale 1 µm avec et sans traitement (Ar) entre les couches de SiO_x. 1 couche, 10 couches sans traitement et 10 couches avec traitement.

Ce résultat se retrouve également au travers de mesures en hélium, qui ont été effectuées sur des échantillons de PET/Ti suivant la procédure décrite au chapitre 2 (§ II.2.4). L'utilisation d'une couche de Ti (2) permet une amélioration du BIF¹⁰ d'environ 6 par rapport au PET vierge (tableau 4.1). L'ajout d'un monocouche SiO_x d'1 µm (3) permet d'améliorer légèrement le BIF mais ceci n'est pas suffisant par rapport au niveau de barrière demandé.

	Matériau	Plasma	Conditions	Epaisseur (nm)	BIF He
1	PET			50 µm	1
2	PET/Ti	PVD		50	5,9
3	PET/Ti/SiO _x	BF	500 W 0,5 mbar	1000	6,8
4	SiO _x /Ar	BF	10 x 100 nm	1000	42
5	SiO _x /Ar	BF	2 x 500 nm	1000	30,1

Tableau 4.1 : Mesures du BIF hélium pour des matériaux SiO_x déposés en monocouche et en multicouche.

Les mesures en hélium (4 et 5) ont été faites sur des dépôts multicouches. Les deux multicouches présentés ont une épaisseur totale d'1 µm mais sont déposés en 2 et 10 temps avec un post-traitement entre chacun des dépôts. Ces mesures permettent de remarquer que les échantillons multicouches ont un effet important sur le BIF He alors que le matériau monocouche n'avait que peu d'effet. Dans le cas des multicouches, tous les échantillons présentent une amélioration non négligeable du BIF He.

¹⁰ BIF (Barrier Improvement Factor) : correspondant à l'amélioration des propriétés barrières d'un substrat par l'ajout d'un dépôt. (chap.2 § II.2.3)

I.1.2 Choix du gaz de traitement

Afin de fixer un traitement de surface performant, plusieurs gaz ont été testés (Ar, H₂ et N₂). L'utilisation des deux gaz, hydrogène et azote, n'a pas donné de résultats intéressants. Ces traitements ont même un effet inverse, les pentes obtenues sont plus grandes que pour un matériau SiO_x en monocouche, à épaisseur totale équivalente (fig.4.2). Concernant l'azote, il est possible, que lors des premiers traitements plasma, le lithium soit nitruré car la couche de protection n'est pas encore suffisante pour empêcher ce gaz de passer. Dès la sortie du réacteur, les échantillons sont abîmés, ce qui explique la baisse des résultats.

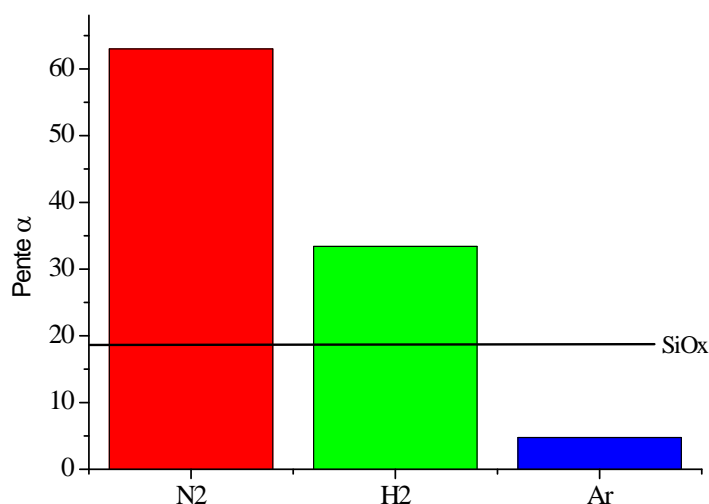


Figure 4.2 : Comparaison des pentes de reprise en masse suivant le gaz utilisé pour 10 couches de SiO_x de 100 nm par rapport à la valeur de pente sans traitement.

Dans le cas de l'hydrogène, les performances sont également diminuées par rapport à un multicouche SiO_x sans traitement. Une explication serait que des liaisons Si-H sont créées, celles-ci sont des sites préférentiels d'oxydation, et leur présence pourrait fragiliser le multicouche. Des liaisons Si-H à 883 et 2360 cm⁻¹ sont effectivement créées par le traitement hydrogène (fig.4.3). L'effet du traitement hydrogène se traduit également par un déplacement du pic Si-O-Si de 1043 à 1038 cm⁻¹ et par une diminution des liaisons Si-O-Si dans l'épaule à 1140 cm⁻¹.

Seul le post-traitement argon a un effet bénéfique sur les propriétés barrières d'un multicouche SiO_x.

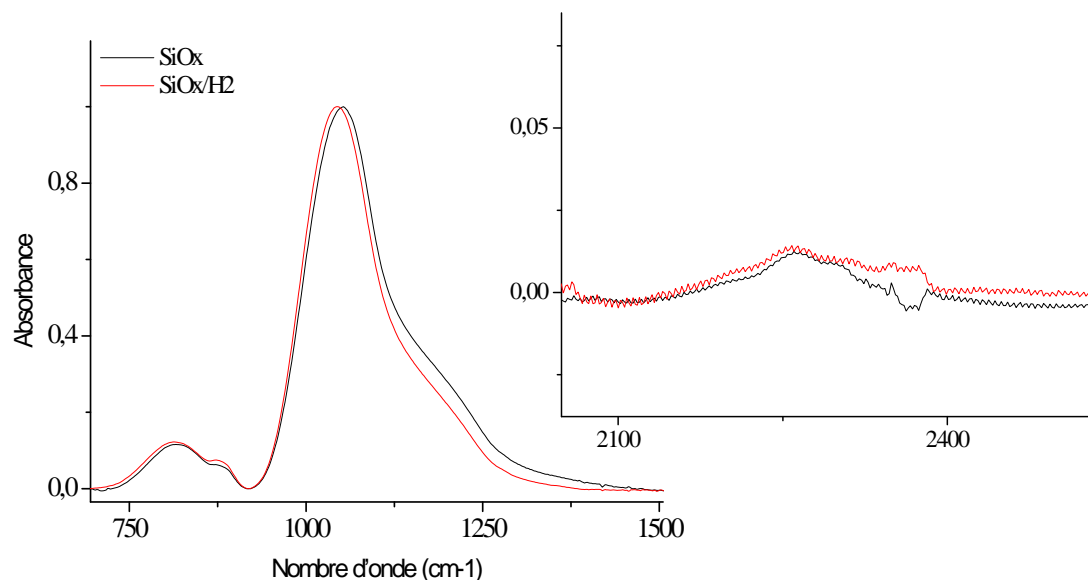


Figure 4.3 : Comparaison des spectres IR d'un monocouche SiO_x (courbe noire) et d'un multicouche SiO_x ayant subi un traitement hydrogène.

I.1.3 Optimisation du traitement de surface

De nombreux tests ont été effectués en fonction des paramètres du plasma argon afin de trouver les conditions idéales. L'effet de la puissance a été étudié puis celui du temps de traitement. La pression a été choisie à 0,25 mbar pour augmenter le bombardement ionique et ainsi permettre la modification de la surface. Sur la figure 4.4 sont présentées les pentes des courbes de reprise en masse en fonction de la puissance du traitement argon appliqué. La puissance a un effet important sur les performances barrières du matériau, à faible et forte puissance, les pentes sont plus importantes que celle d'une couche SiO_x seule.

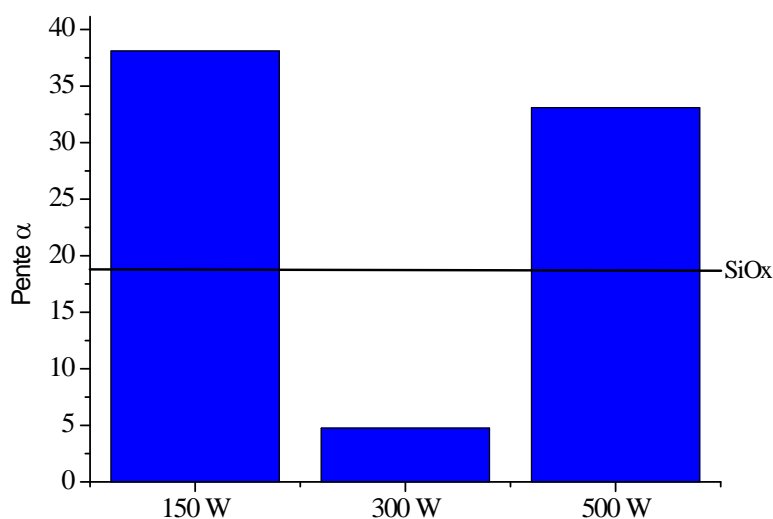


Figure 4.4 : Comparaison des pentes de reprise en masse en fonction de la puissance du plasma Ar pour 10 couches SiO_x de 100 nm.

La modification de la surface par le traitement argon se produit par un effet physique, il est engendré par le transfert d'énergie cinétique des ions Ar^+ lors des collisions ion-atome. Pour une énergie faible

(typiquement $< 15\text{-}20\text{ eV}$ [1]), ce transfert n'existe pas. En revanche, pour une énergie supérieure à $15\text{-}20\text{ eV}$, il se produit un déplacement des atomes de surface qui engendre un réarrangement atomique de la surface. Si cette énergie est trop importante (environ $100\text{-}200\text{ eV}$ [1]), au déplacement des atomes de surface s'ajoute un deuxième phénomène, la pulvérisation non réactive de ces atomes. Cette pulvérisation peut engendrer la création de défauts importants.

A forte puissance, la pente est considérablement augmentée, le bombardement ionique doit être trop important, ce qui crée des défauts supplémentaires. De même, à faible puissance, la pente est supérieure à celle d'un monocouche, l'interface est également abîmée. Ceci pourrait être expliqué par le fait qu'à 150 W , l'énergie des ions Ar^+ est trop faible pour permettre cette modification physique de la surface de la couche. En revanche, l'énergie serait suffisante pour arracher des particules contaminantes des parois du réacteur (tel que du fluor § II.5) et les incorporer à la surface de la couche, qui engendrerait ainsi un phénomène de gravure chimique.

La figure 4.5 présente l'effet du temps de traitement argon (effectué à 300 W). Un temps de traitement court (30 s) permet de diminuer par deux la pente de la courbe de reprise en masse. Pour un temps plus long (1 min), l'effet s'accroît et la pente est encore diminuée par quatre par rapport à un multicouche SiO_x sans traitement.

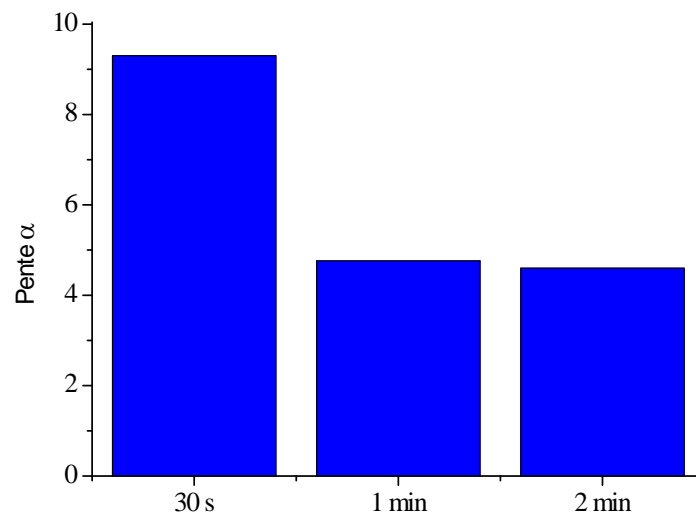


Figure 4.5 : Comparaison de l'effet du temps de traitement plasma Ar à 300 W sur les pentes des courbes de reprise en masse pour 10 couches SiO_x de 100 nm .

Pour un temps de traitement de 2 min , les performances sont quasiment les mêmes que précédemment. Cela signifie qu'au delà d'une minute, le traitement plasma n'a plus d'effet. Ces essais montrent que le traitement plasma permettant d'améliorer les performances est pointu. Suivant le gaz, les résultats sont très différents et même en argon, la plage de paramètres est assez réduite. Le post-traitement argon sera donc effectué à 300 W et $0,25\text{ mbar}$ en basse fréquence pour l'oxyde de silicium avec un temps d'une minute.

I.2 Etude du multicouche SiN_x

Des essais ont été menés afin de comparer un multicouche SiN_x et un multicouche SiO_x . Sur la figure 4.6 sont représentées les pentes pour trois empilements SiN_x ayant une épaisseur totale de 250 nm, en une couche, en 5 couches de 50 nm et en 10 couches de 25 nm. Ces trois échantillons ont été vieillis à l'air ambiant car leur faible épaisseur rend difficile l'obtention d'une valeur de pente en enceinte climatique. Nous avons choisi cette épaisseur totale car d'après la courbe donnant l'épaisseur critique de ce matériau (fig.3.43), à trop forte épaisseur, celui-ci craque.

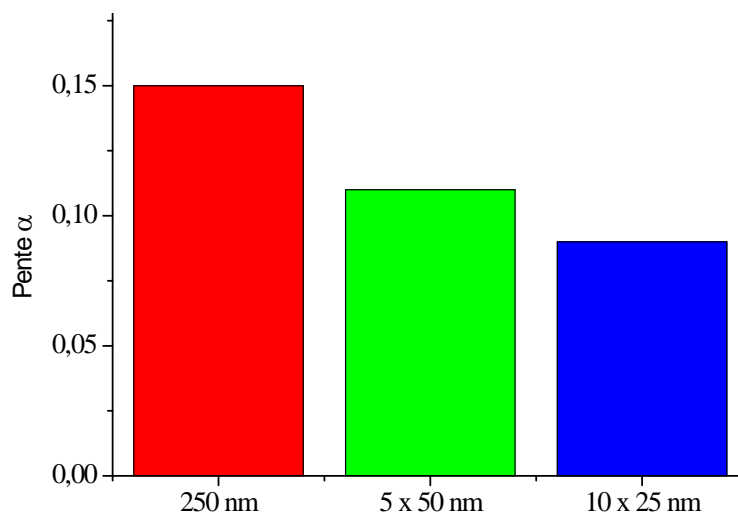


Figure 4.6 : Effet des interfaces dans des empilements SiN_x d'une épaisseur totale de 250 nm vieillis à l'air ambiant.

Un traitement plasma Ar a été fait entre chacune des couches, ce plasma a pour but de créer une interface comme dans le cas de la silice. Toutefois les conditions de plasma sont différentes (200 W et 0,25 mbar) car adaptées au matériau sur lequel le plasma est appliqué. Dans ce cas, le plasma Ar est difficile à stabiliser. Une légère amélioration des performances apparaît avec l'augmentation du nombre de couches. Ce comportement est similaire mais moins marqué par rapport à celui observé pour SiO_x .

I.3 Etude des propriétés d'encapsulation d'un multicouche $\text{SiO}_x/(\text{SiOC}, \text{SiN}_x, \text{SiCN})$

Le multicouche à partir d'un seul et même matériau présente des résultats intéressants et des avantages non négligeables, il n'y a pas de problèmes de gestion de contraintes, ni de problèmes d'adhésion entre deux couches successives. Toutefois, les possibilités offertes par l'intégration de deux matériaux ayant une structure différente semblent intéressantes. C'est pour cela que le développement d'un multicouche à partir de différents matériaux a été entrepris. En utilisant deux ou plusieurs matériaux différents, le chemin de diffusion devrait être complexifié en augmentant, d'une part, le nombre d'interfaces grâce à des épaisseurs critiques différentes et d'autre part, en masquant plus efficacement les défauts grâce aux structures même des matériaux.

Sur la courbe suivante (fig.4.7) sont présentés les résultats obtenus pour différents empilements faisant 1 μm d'épaisseur totale. Dans les essais présentés, les SiO_x et SiN_x ont été déposés en BF tandis que les matériaux SiOC et SiCN ont été déposés en RF. L'empilement SiO_x/SiOC présenté sur la figure 4.7 est composé de 6 couches SiO_x et de 5 couches SiOC faisant toutes 100 nm d'épaisseur. Cet essai, ainsi que tous les autres essais d'empilement SiO_x/SiOC , a donné de mauvais résultats. L'intégration de couches SiOC rend l'ensemble de l'empilement plus perméable qu'un monocouche SiO_x . Aux vues de ces résultats et des tests effectués avec un dépôt SiOC seul (une fois mis en enceinte climatique, les plots Li sont oxydés en quelques minutes), ce matériau n'a pas les propriétés nécessaires à une bonne couche barrière.

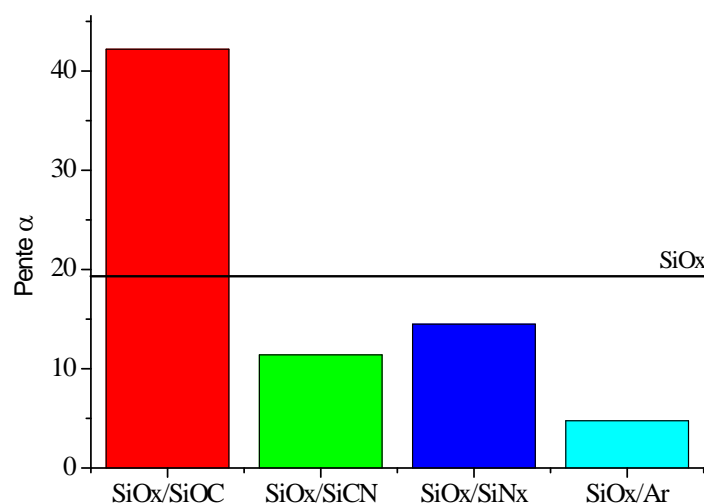


Figure 4.7 : Comparaison de différents multicouches en fonction du temps.

L'essai $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ présenté est un échantillon composé de 6 couches SiO_x et 5 couches SiN_x faisant chacune 100 nm. La pente obtenue est supérieure à celle d'un multicouche SiO_x avec post-traitement argon, mais tout de même meilleure qu'un monocouche SiO_x . Ceci vient du fait que le matériau SiN_x est de moins bonne qualité que le matériau SiO_x (chap.3 § II.2.2, V.1.4).

Concernant l'essai SiO_x/SiCN , l'empilement est composé de dix couches SiO_x entrecoupées de couches SiCN stables mais très contraintes en tension (de l'ordre de 600 MPa), de l'ordre de 20 nm d'épaisseur. Les performances sont intéressantes, la couche SiCN permet de créer une interface entre deux couches SiO_x adjacentes. Ce matériau semble prometteur, toutefois la forte contrainte en tension empêche toute variation trop importante de l'épaisseur. Ceci pourrait être un facteur limitant pour l'amélioration des performances mais l'utilisation de matériaux en tension et en compression pourrait compenser et/ou dominer cet effet en permettant d'augmenter l'épaisseur totale du système d'encapsulation.

I.4 Conclusion

L'effet observé pour l'application d'un post-traitement argon entre deux couches d'un même matériau est très intéressant. Il permet de diminuer fortement la pente des courbes de reprise en masse et donc d'augmenter les performances barrières des empilements. Ces résultats indiquent que le post-traitement argon crée une interface. Afin de déterminer son action sur les couches SiO_x et SiN_x et dans la gestion des défauts, des caractérisations sont nécessaires.

II. Caractérisation du traitement argon

Le traitement plasma Ar a un effet certain sur les multicouches, cet effet a été étudié par différentes méthodes. En premier lieu, des mesures de contrainte ont permis de confirmer le rôle de ce traitement. Puis un effet sur l'état de surface des échantillons a été envisagé, des mesures AFM ont été faites pour vérifier une éventuelle baisse de la rugosité. L'étude des interfaces a été menée afin de comprendre ce qu'il se passe entre deux couches SiO_x . Pour cela, des mesures de densité par XRR ont été faites, ainsi que des mesures TOF-SIMS pour connaître la composition chimique en profondeur.

II.1 Etude de la contrainte dans un multicouche SiO_x

La figure 4.8 présente l'effet de l'épaisseur sur la stabilité du matériau SiO_x dans le temps et la différence de stabilité entre un matériau monocouche et multicouche. Suivant l'épaisseur, la valeur de contrainte intrinsèque n'est pas la même, ceci est dû au fait que les silices, déposées à faible et à forte épaisseur, ne sont pas exactement les mêmes. Au fur et à mesure de la croissance, le matériau se modifie (chap.3 § IV.1.2.a), il se relaxe. Ainsi la contrainte intrinsèque d'une couche de $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur est plus faible ($\approx 20\ \text{MPa}$) que celle d'une couche de $100\ \text{nm}$ ($\approx 68\ \text{MPa}$).

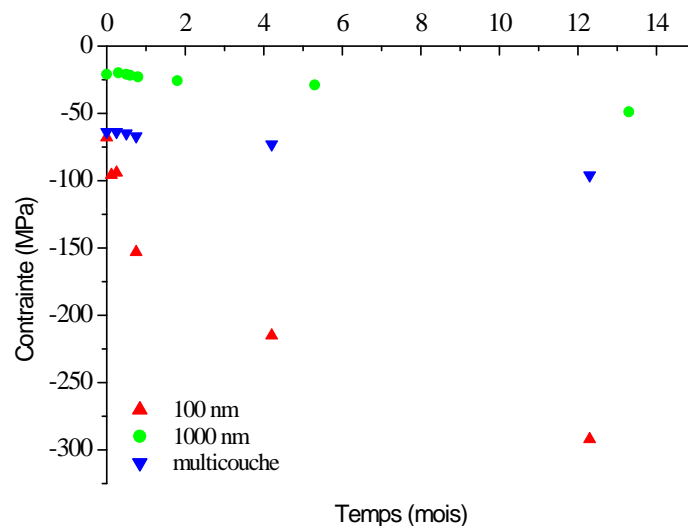


Figure 4.8 : Evolution de la contrainte en fonction du temps pour des matériaux SiO_x d'épaisseur différente déposés par BF, 100 nm, 1000 nm et multicouche 10x100 nm.

La silice de 100 nm vieillit plus rapidement que celle à 1 μm , ceci est sûrement dû à l'interface entre la couche et le wafer de silicium (chap.4 § IV.1.2.d). Concernant le multicouche de 10 couches de 100 nm de SiO_x , ayant une épaisseur totale d'1 μm , sa contrainte est équivalente à celle d'une monocouche de 100 nm (environ -64 MPa) mais son évolution dans le temps est équivalente à celle du matériau monocouche d'1 μm .

Nous pouvons calculer de manière théorique le niveau de contrainte d'un empilement multicouche par la formule suivante (équ.4.1) :

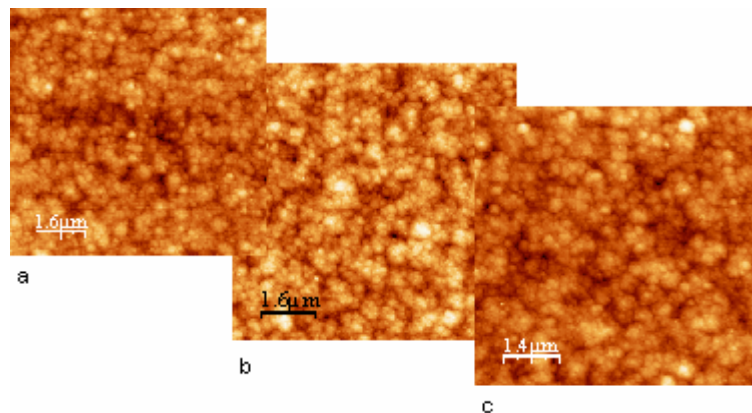
$$S_{tot} = \frac{e_1.S_1 + e_2.S_2 + \dots + e_{10}.S_{10}}{e_1 + e_2 + \dots + e_{10}} \quad \text{Eq 4.1}$$

Pour un empilement de 10 couches de 100 nm de SiO_x , il vaut -68 MPa. En effectuant l'empilement, la valeur de contrainte de -63,8 MPa est obtenue, ce qui est quasiment la valeur théorique. Ceci permet de déduire que le plasma Ar ne modifie pas la contrainte intrinsèque de la couche sur laquelle il agit, mais en revanche facilite l'arrêt de la croissance. Ceci permet de penser qu'il favorise la formation d'interface dans le multicouche.

II.2 Effet de l'état de surface

II.2.1 Mesures AFM

Des mesures par microscopie à force atomique (AFM) ont été faites afin de déterminer si le traitement plasma Ar change la morphologie de surface des couches (annexe 5). Pour cela, nous avons comparé des échantillons monocouche et multicouche d'une épaisseur maximale d'un micron. Les images AFM, présentées sur la figure 4.9 (a, b et c), comparent les effets d'un monocouche et de deux multicouches (en 5 et 10 couches) sur la morphologie de surface d'un même substrat (du parylène).



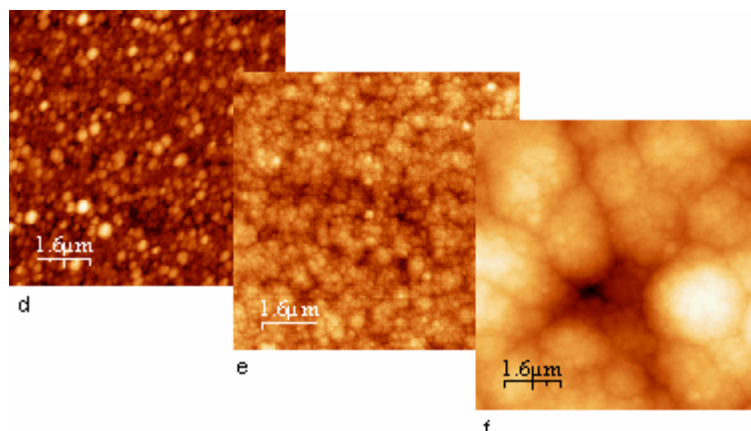


Figure 4.9 : Images AFM : a) monocouche SiO_x $1\mu\text{m}$, b) SiO_x 5 couches, c) SiO_x 10 couches, SiO_x 10 couches sur d) PET/Ti, e) PPX et f) PPX/Li.

Ces images nous montrent que le dépôt d'un multicouche ne change pas la morphologie de surface. Quel que soit l'empilement déposé sur du parylène, la rugosité reste la même (environ 12 nm) (tableau 4.2). Les images d, e et f montrent l'influence du substrat sur la morphologie d'un même empilement de 10 couches SiO_x . La propagation de la morphologie du lithium sur la couche est visible, ce qui indique que le parylène n'absorbe pas totalement la rugosité de surface du Li (image f). La rugosité de l'empilement de 10 couches déposées sur le système parylène/Li est d'environ 80-90 nm, mais des creux sont régulièrement observés (comme le point noir sur l'image f) qui peuvent avoir une profondeur de quelques centaines de nanomètres. Nous avons comparé ce multicouche avant et après passage en enceinte climatique (t_0 et t_1). Au bout de quelques heures en enceinte, des points noirs, identiques à celui observé précédemment, apparaissent à l'œil nu, ce qui est un signe de la dégradation du lithium. La mesure AFM de cet échantillon montre qu'il n'y a pas de changements au niveau de la rugosité (tableau 4.2).

	PET/Ti	Si/PPX	Si/Li/PPX (t_0)	Si/Li/PPX (t_1)
Substrat	1,94	11	-	-
SiO_x monocouche	4,1	11,4	87	-
SiO_x 5 couches	-	12,5	79	-
SiO_x 10 couches	11,4	12,8	91,2	98

Tableau 4.2 : RMS en fonction du substrat et de l'échantillon.

L'oxydation du lithium s'effectue par ces « creux », qui correspondent à des défauts présents dans l'empilement SiO_x et dans le parylène. Ces défauts sont initiés dans les couches d'encapsulation par la rugosité importante du lithium. La non-conformité des dépôts (chap.3 § III.2) engendre une propagation de ceux-ci, qui sont une voie de prédilection pour la diffusion des molécules d'oxygène et d'eau. Toutefois, malgré les signes de dégradation du lithium, même après plusieurs semaines de vieillissement, il n'y a pas de changement morphologique de la surface.

II.2.2 Mesures MEB-FEG

La comparaison des deux fractographies obtenues par microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) (annexe 6), l'une d'un monocouche SiO_x et l'autre d'un multicouche SiO_x de 10 couches avec un traitement argon entre chacune d'elle, est faite sur la figure 4.10. Les deux dépôts ont été effectués sur le substrat patterné décrit dans le chapitre 3 (§ III.2 fig.3.18) et ont une épaisseur totale d'1 μm . D'après les images, aucun des deux dépôts ne permet de planariser parfaitement la surface, la propagation du relief est observée dans les deux cas.

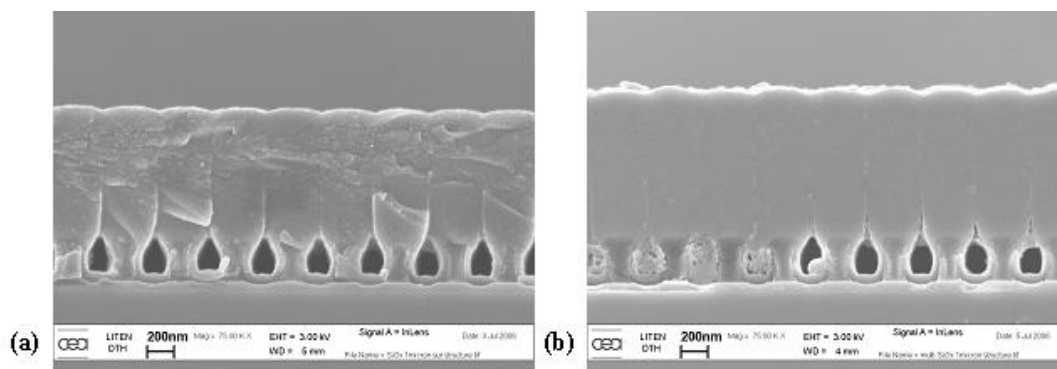


Figure 4.10 : Fractographies MEB-FEG de SiO_x d'un micron d'épaisseur totale sur substrat patterné, (a) monocouche et (b) 10 couches.

Toutefois, l'utilisation du multicouche semble permettre de combler un certain nombre de défauts. En effet, l'image 4.10b montre quelques motifs (considérés comme des défauts) remplis par le matériau SiO_x . Ceci semble indiquer que le multicouche permet un masquage d'une partie des défauts.

II.3 Mesures de densité

Des mesures de densité ont été faites sur plusieurs échantillons d'oxyde de silicium à partir de mesures de réflectométrie des rayons X (annexe 7). Dans un premier temps, nous avons comparé un monocouche de SiO_x de 100 nm à un échantillon de deux couches de SiO_x de 50 nm chacune avec et sans post-traitement argon. Sur la figure 4.11, les signaux obtenus pour le monocouche SiO_x et pour le bicouche sans traitement sont quasiment identiques (courbes noire et rouge) : la courbe de réflectivité ne présente qu'une période d'oscillation ce qui signifie qu'il n'y a pas de changement de densité dans ces échantillons. En revanche, concernant le bicouche avec traitement, le signal est nettement différent (courbe verte). Le doublement de la période dans les franges d'interférence du signal signifie qu'il y a deux zones de densité différente.

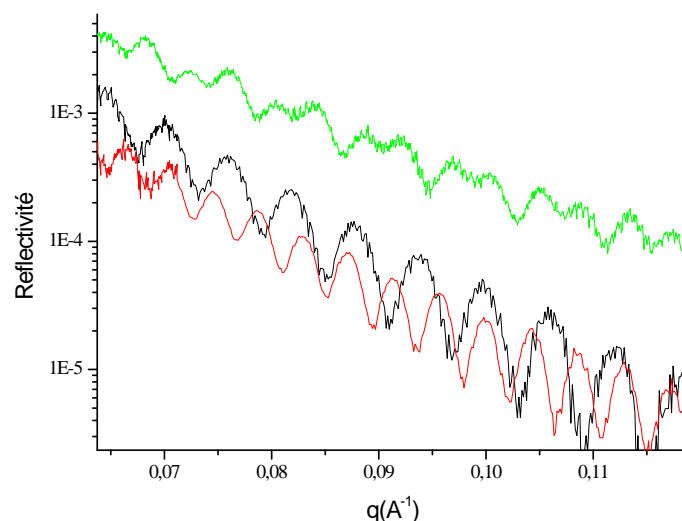


Figure 4.11 : Réflectivité en fonction de q , — SiO_x 100 nm, — SiO_x 2x50 nm sans traitement et — SiO_x 2x50 nm avec traitement plasma.

A partir des courbes de réflectivité, un profil de densité en fonction de l'épaisseur est obtenu (fig.4.12), où des zones de densité différentes sont visibles. Les interfaces avec l'air et avec le substrat sont observables aux extrémités du profil, respectivement à gauche et à droite. L'échantillon en lui-même est constitué de 3 zones : deux zones de « faibles » densités, correspondant aux deux couches SiO_x , séparées par une zone de densité plus importante à l'interface. Cette élévation de la densité est effective sur une épaisseur d'environ $6 \text{ nm} \pm 2$.

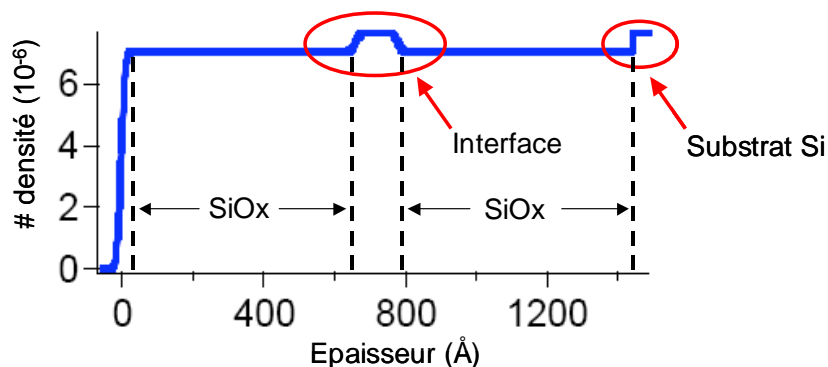


Figure 4.12 : Profil de densité en fonction de l'épaisseur.

Sachant que la densification se situe à l'extrême surface d'une couche, la question se pose de savoir l'effet de celle-ci sur l'empilement et sur la perméation. Il y a deux possibilités envisageables, soit la densification permet de masquer une partie des défauts et ainsi cela permet de stopper la propagation de ceux-ci dans la couche suivante; soit l'amélioration des performances est liée à l'augmentation de la densité du matériau. Ces deux effets peuvent être combinés. La deuxième possibilité n'est pas envisageable seule, en effet, d'une part sur les photos prises au MEB-FEG (fig.4.10b) un masquage d'une partie des défauts apparaît et d'autre part, s'il y avait densification seule, la courbe de la pente en fonction du nombre d'interfaces serait différente (fig.4.13). Dans cette hypothèse, la variation de

cette courbe devrait être monotone avec l'augmentation du nombre d'interface, ce dernier étant proportionnel à la fraction de dépôt densifié. Hors dans notre cas, dès l'apparition des premières interfaces, le changement est net et divisé en plusieurs zones ayant chacune un comportement différent.

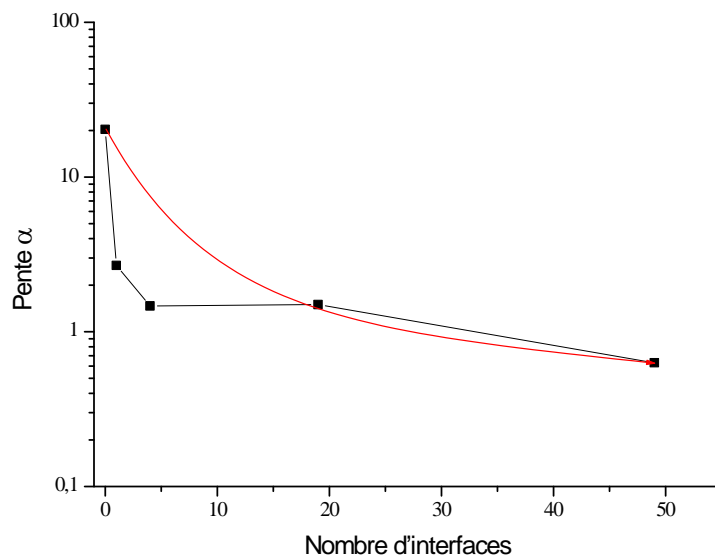


Figure 4.13 : Comparaison entre la pente réelle en fonction du nombre d'interfaces (—) et la pente possible d'un échantillon densifié sans masquage des défauts (—).

Le traitement argon permet donc de créer une interface claire entre les couches SiO_x , dans un empilement multicouche, par une densification de $7\% \pm 2$ de la surface de chaque couche sur une épaisseur d'environ 6 nm. Cette densification permet de masquer une partie des défauts et ainsi complexifier le chemin de diffusion des molécules de gaz.

II.4 Mesures infrarouges

II.4.1 Mesures IR sur le matériau SiO_x

Des mesures infrarouges en incidence oblique ont été faites afin d'avoir une meilleure sensibilité pour l'observation des changements microstructuraux dans le film. Sur la figure 4.14, les spectres en transmission en incidence oblique à 70° d'une couche SiO_x de 100 nm, et d'un bicouche de 100 nm de SiO_x suivi chacune d'un traitement Ar, sont comparés au spectre d'une silice thermique.

Il existe une nette différence entre les spectres de SiO_x et celui d'une silice thermique, en effet il y a déplacement de deux modes TO et LO vers les faibles nombres d'onde. Le pic vers 1215 cm^{-1} des deux spectres SiO_x et SiO_x/Ar est attribué au mode LO de la liaison Si-O-Si en mode stretching asymétrique.

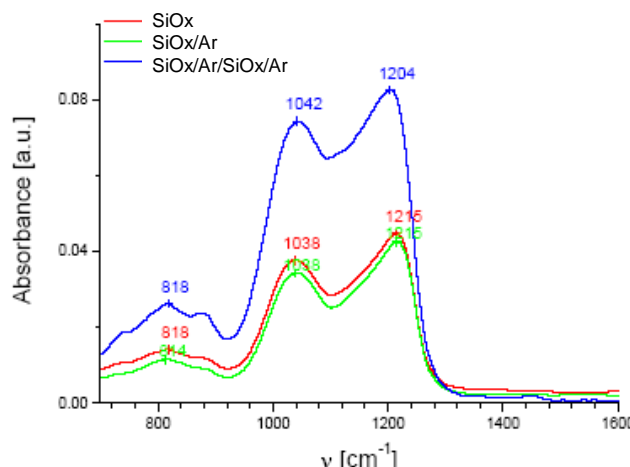


Figure 4.14 : Absorbance des films SiO_x en incidence oblique à 70° dans la zone $600\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

Afin de comprendre l'effet du traitement plasma, une soustraction de spectres de la silice avec et sans traitement plasma a été utilisée (fig.4.15). Il semble qu'une partie de la couche SiO_x ait évolué vers une silice de type SiO_2 pendant le traitement plasma.

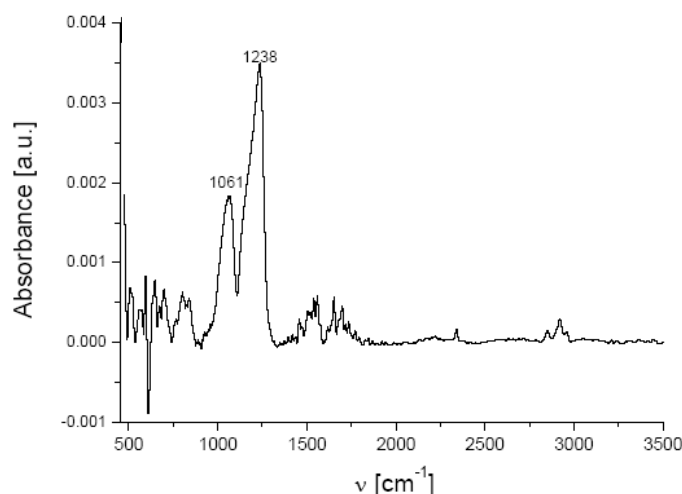


Figure 4.15 : Soustraction de deux spectres $\text{SiO}_x/\text{Ar} - \text{SiO}_x$.

A l'interface, l'évolution vers une couche de type SiO_2 peut être due à une diminution de la quantité de carbone dans la partie transformée par le plasma. Le bombardement ionique induit par le plasma Ar pourrait arracher les atomes de carbone et briser les liaisons Si-CH et/ou Si-O-C pour reformer un réseau proche de celui d'une silice.

II.4.2 Mesures IR sur le matériau SiN_x

D'après le paragraphe I.2, la multiplication des couches SiN_x ayant subi un post-traitement argon permet de diminuer la pente de la courbe de reprise en masse. Cette amélioration peut s'expliquer par le masquage des défauts mais également par l'amélioration du spectre IR (fig.4.16).

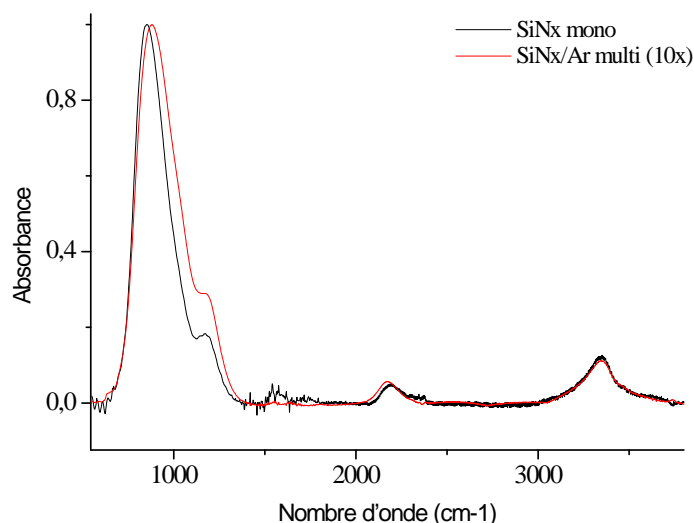


Figure 4.16 : Comparaison des spectres IR d'un SiN_x en monocouche (250 nm) et d'un empilement multicouche SiN_x/Ar (10x25 nm), les spectres ont été normalisés par rapport au maximum.

Ainsi, entre le spectre IR du monocouche de 250 nm et celui du multicouche 10x25 nm, les liaisons Si-H et N-H à 2200 et 3400 cm^{-1} ne varient pas tandis qu'un déplacement du pic Si-N vers les grands nombres d'onde apparaît.

II.5 Mesure TOF-SIMS

Une mesure TOF-SIMS (annexe 8) a été faite afin de vérifier l'hypothèse, selon laquelle il y a évolution vers une couche de type SiO_2 à l'interface. En effet, ce moyen de caractérisation permet de connaître la composition chimique de l'échantillon en profondeur et notamment aux interfaces. Un multicouche de 10 couches de SiO_x de 100 nm d'épaisseur chacune a été mesuré. Chaque couche a été traitée par le plasma argon habituel. La figure 4.17 montre qu'il n'y a pas de changement pour les éléments Si et O. Les oxydes de silicium (SiO_2 , SiO_3 , etc...) ont également le même profil.

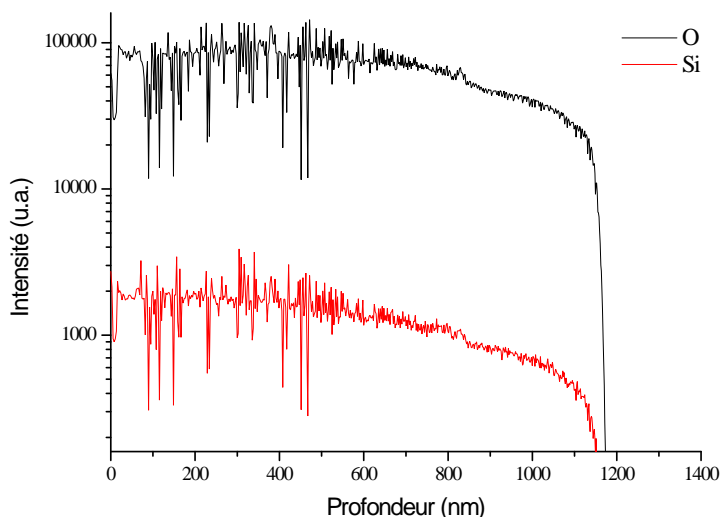


Figure 4.17 : Profil des éléments O et Si en profondeur.

En revanche, concernant le carbone, l'hydrogène et les combinaisons de ces éléments, une oscillation du signal apparaît, avec dix périodes correspondant aux dix couches de SiO_x (fig.4.18). Dans ces oscillations, la partie haute correspond à une couche SiO_x et le pic bas correspond au traitement plasma argon, ce qui signifie que lors du traitement plasma, la quantité de carbone diminue, ainsi que l'hydrogène et les éléments OH, C_2 et plus généralement les éléments combinant H et C.

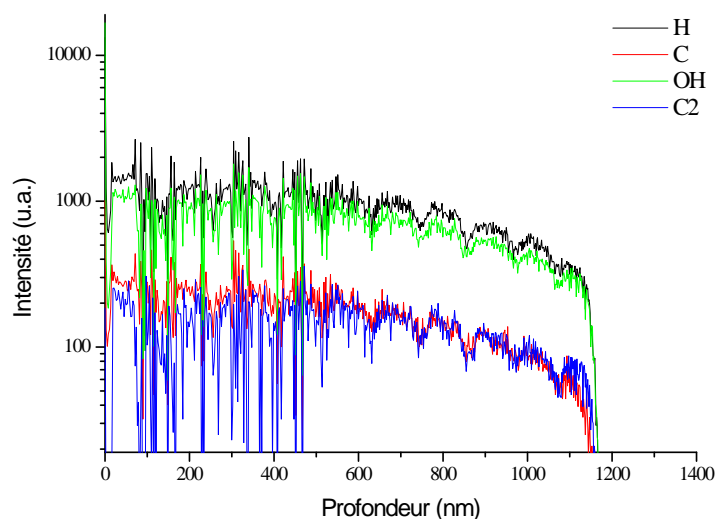


Figure 4.18 : Profil des éléments H, C, OH et C_2 en profondeur.

Ceci se corrèle avec les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge à incidence oblique et permet de conclure sur le fait qu'à chaque traitement plasma, le réseau est réarrangé en surface en diminuant les éléments « parasites » pour se rapprocher d'une silice SiO_2 plus dense (à cause de la concentration plus faible des éléments légers).

En observant le signal des éléments tels que le fluor, le chlore ou encore CN (fig.4.19), des oscillations similaires à celles observées ci-dessus sont visibles. Toutefois, celles-ci sont en opposition par rapport aux fluctuations du carbone (fig.4.20).

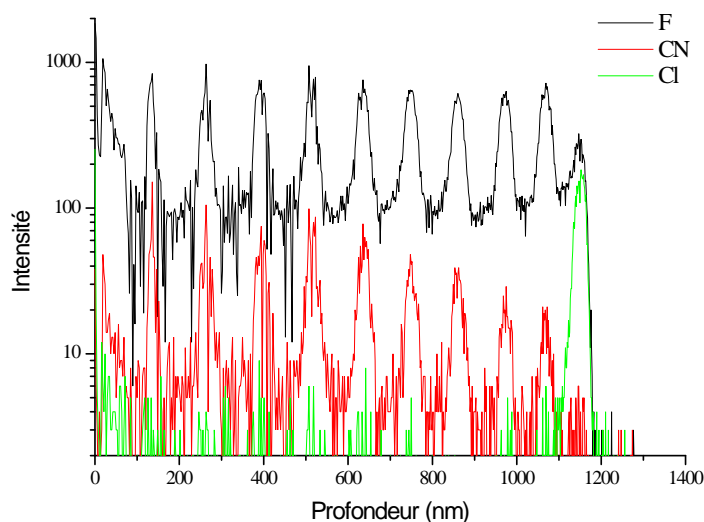


Figure 4.19 : Profil des impuretés présentes dans le multicouche en profondeur.

Il s'agit d'impuretés présentes dans le réacteur en faible quantité puisque non décelés dans les analyses XPS (elles sont donc inférieures à 1%) (chap.3 § I.4). Ces impuretés augmentent au moment du traitement argon car, lors de ce traitement un peu plus « agressif » que le dépôt SiO_x , ces particules contaminantes sont arrachées des parois du réacteur telles que le chlore venant du parylène ou le fluor provenant des nettoyages en CF_4 .

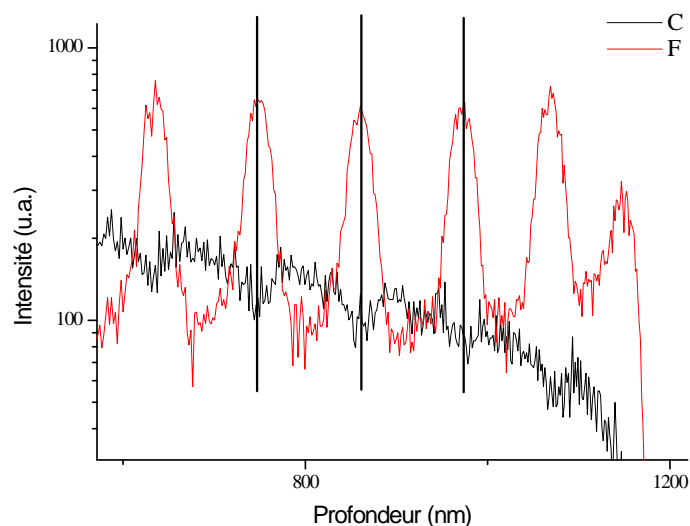


Figure 4.20 : Comparaison des profils du carbone et du fluor.

Enfin, cette mesure TOF-SIMS a permis de voir qu'il n'y a pas de changement de stœchiométrie dans l'empilement.

II.6 Conclusion

Grâce aux mesures de densité, de spectres IR, de contraintes intrinsèques et de composition chimique en profondeur, l'effet du traitement plasma argon a pu être identifié. Ce traitement effectué en basse fréquence, par des ions lourds Ar^+ ayant une énergie moyenne (>50 eV), induit un bombardement ionique important. Ce bombardement a pour effet de densifier la surface de la couche sur une épaisseur d'environ 6 nm, qui correspond à la longueur maximale de pénétration des ions dans la couche. Cette densification se traduit par la diminution d'éléments parasites tels que le carbone et l'hydrogène et donc par une évolution du matériau SiO_x vers un matériau SiO_2 à l'interface. Ceci indique qu'au réarrangement de la surface s'ajoute une part faible de pulvérisation des atomes de surface (faible car il n'y a pas création de défauts). Cette évolution permet de créer une interface nette et stable, qui a pour effet de stopper la croissance de chaque couche et donc de stopper la propagation d'une partie des défauts.

III. Etude de l'effet des interfaces sur le phénomène de perméation

III.1 Effet du nombre d'interfaces

Ayant mis en lumière cet effet de création d'interfaces, l'étude du couple nombre d'interfaces/épaisseur a été menée afin d'obtenir les performances maximales avec une épaisseur totale fixée à 1 μm . Dès l'intégration d'une interface (fig.4.21), une diminution de la reprise en masse pour tous les multicouches est observée.

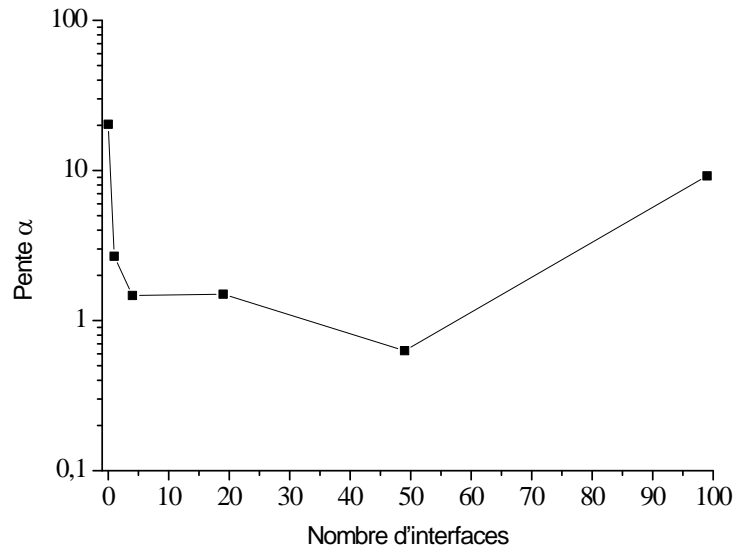


Figure 4.21 : Pente des courbes de reprise en masse en fonction du nombre de couches de SiO_x .

La courbe précédente indique que l'augmentation du nombre d'interfaces permet l'amélioration des propriétés barrières. Cependant, le caractère fortement non linéaire de cette courbe suggère une juxtaposition de phénomènes. Ceux-ci sont mis en évidence si l'on tient compte du fait que l'augmentation du nombre d'interfaces s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur de chaque couche. L'augmentation du nombre de couches, et donc du nombre d'interfaces, fait diminuer la pente α jusqu'à une limite. La figure 4.21 peut être découpée en plusieurs zones et corrélée à la courbe donnant l'épaisseur critique (chap.3 § V.1.2.b) (fig.4.22).

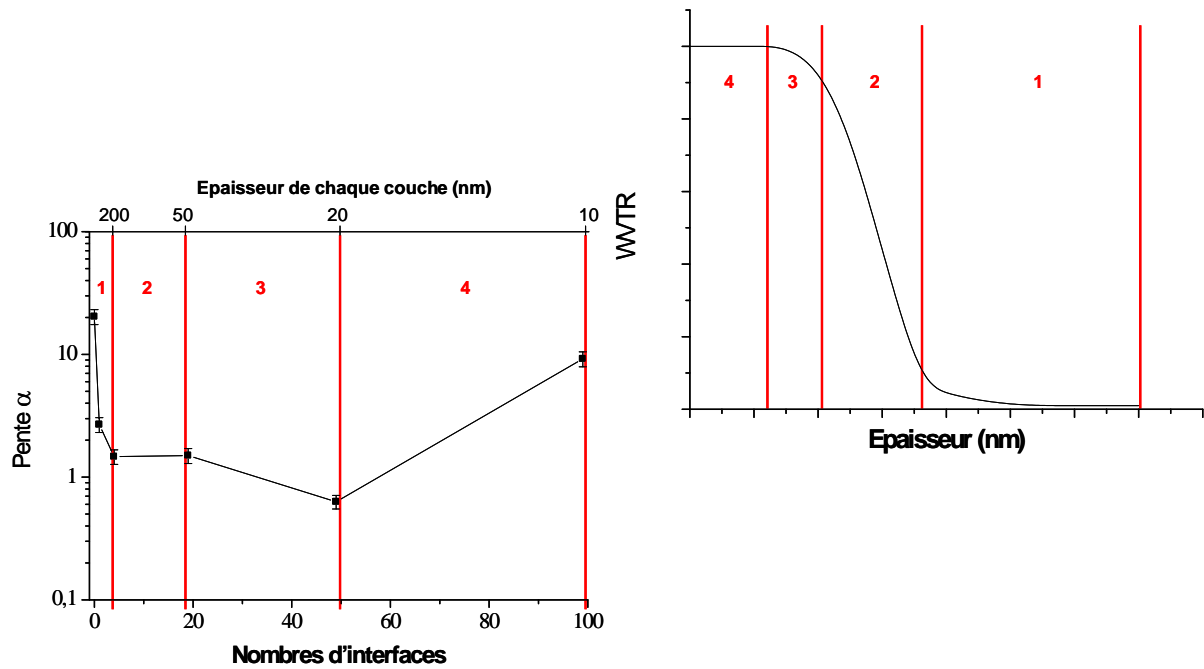


Figure 4.22 : Interaction entre le nombre d'interfaces et l'épaisseur critique.

Dans la zone 1, pour de faibles nombres d'interfaces et donc de fortes épaisseurs (entre 200 nm et 1 μm), la pente diminue rapidement car l'épaisseur de chacune des couches est largement supérieure à l'épaisseur critique, or l'épaisseur de la couche a peu d'importance et l'effet dominant est celui des interfaces. Le simple fait d'intégrer une ou deux interfaces permet cette baisse rapide.

Dans la zone 2, pour des épaisseurs comprises entre 50 et 200 nm, l'épaisseur de chaque couche se situe dans la zone juste à la limite de l'épaisseur critique. Ici, l'effet de l'épaisseur compense l'effet des interfaces, et malgré l'augmentation du nombre de celles-ci, la pente varie peu car la réduction de l'épaisseur entraîne une forte réduction de l'effet barrière.

Pour un nombre important d'interfaces et une faible épaisseur de silice (entre 20 et 50 nm), la zone 3 correspond à la zone où l'effet barrière s'amorce sur la courbe donnant l'épaisseur critique. L'effet barrière est donc de nouveau géré par les interfaces car l'effet de l'épaisseur est moins important que celui observé dans la zone 2. L'augmentation du nombre d'interfaces permet de diminuer encore la pente mais de manière plus faible, car l'effet des interfaces et celui de l'épaisseur, proche de l'épaisseur critique du matériau, sont en compétition.

Si le nombre d'interfaces augmente encore (zone 4) et que l'épaisseur de la silice diminue (inférieure à 20 nm), la perméation augmente. L'effet des interfaces ne suffit plus à maintenir l'effet barrière face à une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique. On se situe alors sur le plateau supérieur de la courbe de l'épaisseur critique.

Le meilleur résultat apparaît pour un multicouche de 50 couches SiO_x faisant 20 nm chacune, la pente est diminuée par 32 par rapport à un monocouche. Ce multicouche est proche de l'empilement métal (fig.4.23). L'empilement Ti/Cu/Ti a une épaisseur totale de 500 nm, où les couches de titane ont une épaisseur de 200 nm et celle de cuivre a une épaisseur de 100 nm. Le titane est contraint en compression, tandis que le cuivre est quant à lui contraint en tension, les épaisseurs ont été optimisées afin d'avoir la contrainte intrinsèque la plus faible (-375 MPa). Ces matériaux sont déposés par pulvérisation à partir de cible de Ti et de Cu à faible température.

Pour les deux solutions, la reprise en masse commence dès les premières heures. Toutefois, le processus de reprise en masse n'est pas le même dans les deux cas. En effet, pour l'empilement métal, la reprise en masse du lithium est régulière et plus faible que pour le multicouche déposé par PECVD. Un saut est visible vers 600 h sur la courbe de la reprise en masse de l'empilement Ti/Cu/Ti. Cette rupture dans le phénomène de vieillissement s'explique par la contrainte relativement élevée de l'empilement métal (des plots ont craqué). La pente α est de 1,13 pour l'empilement métal. Concernant l'empilement SiO_x en 50 couches, ce phénomène de craquage n'apparaît et la reprise en masse est régulière. Une pente α de 0,63 est obtenue.

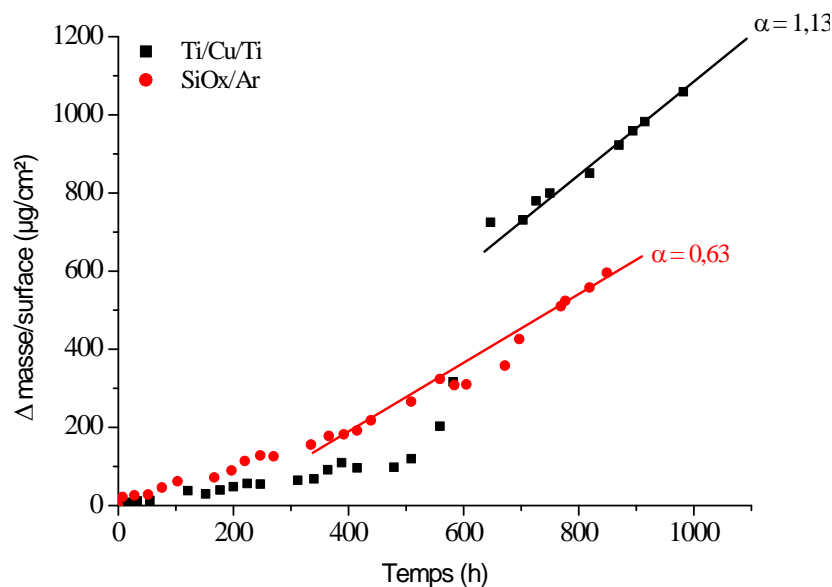


Figure 4.23 : Comparaison des reprises en masse de la silice et d'un empilement métal, SiO_x multicouche et Ti/Cu/Ti.

Nous pouvons en conclure que la perméation de l'empilement Ti/Cu/Ti est plus basse que celle du multicouche SiO_x dans la partie avant craquage. Toutefois les problèmes liés à l'adhésion ou à la contrainte des couches métal rendent cet empilement, en terme de durée de vie, moins efficace que le multicouche SiO_x .

Ces résultats s'expliquent par les conclusions obtenues après caractérisation du traitement argon. En effet, ce post-traitement permet de densifier la couche sur une épaisseur d'environ 6 nm, ce qui signifie que dans le cas du multicouche, une part importante des couches est densifiée. Les deux effets de la densification cités au paragraphe II.3, à savoir le masquage d'une partie des défauts associée à

l'augmentation du nombre d'interface et l'amélioration des performances liée au passage des molécules à travers une couche plus dense, se combinent ici pour donner la pente optimale.

L'effet des interfaces a également été étudié dans le cas de dépôt sur PET/Ti. Les résultats obtenus en WVTR sont présentés dans le tableau 4.3.

	Matériau	Conditions	Epaisseur (nm)	WVTR (g/m ² /j)
1	PET		50000	10
2	PET/Ti		50	0,403
3	SiO _x /Ar	10 x 100 nm	1000	6.10 ⁻²
4	SiO _x /Ar	5 x 200 nm	1000	0,213
6	SiO _x /Ar	2 x 500 nm	1000	0,268
7	SiO _x /SiN _x	9 x 100 + 8 x 25 nm	1100	0,1
8	Ti/Cu/Ti	200/100/200 nm	500	2,7.10 ⁻²

Tableau 4.3 : Mesures WVTR obtenues à partir du perméamètre INES.

L'observation de l'évolution du WVTR en fonction du nombre d'interfaces (fig.4.24) donne une courbe ressemblant fortement à celle obtenue par le « test lithium » (zone 1). En effet, le passage de 0 à 1 interface permet une baisse rapide du WVTR, celui-ci diminue ensuite de manière moins importante entre 1 et 9 interfaces.

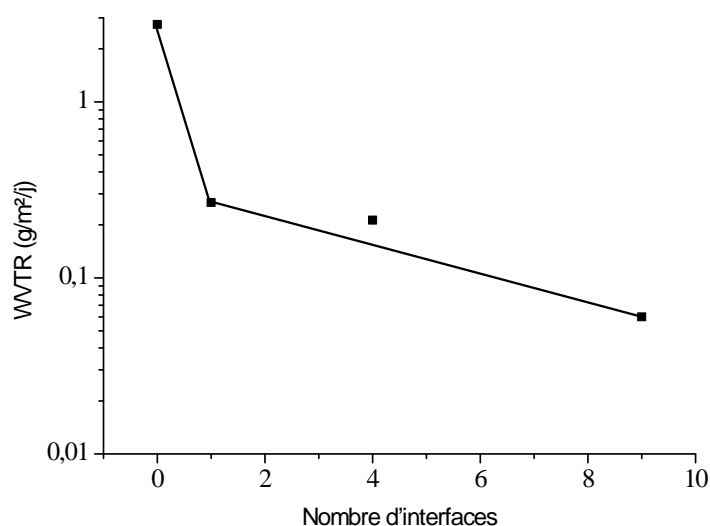


Figure 4.24 : Evolution du WVTR en fonction du nombre d'interfaces présent dans un multicouche.

Le multicouche SiO_x de 10 couches de 100 nm (3) ainsi que l'empilement métal Ti/Cu/Ti (8) ont des WVTR de l'ordre de 6 et 2,7.10⁻² g/m²/j. L'échantillon SiO_x/SiN_x a un WVTR de 0,1 g/m²/j (7). Ces mesures sont à comparer avec les mesures WVTR obtenues pour les échantillons multicouches à partir du « test lithium » (tableau 4.4). Ces valeurs sont données dans les conditions de test à 85°C et 85% d'humidité relative. D'après les comparaisons faites entre les vieillissements à l'air libre et en enceinte

climatique (chap.2 § V.1.3), par extrapolation, des valeurs WVTR à 25°C peuvent être obtenues. Il s'agira plus d'ordre de grandeur que de valeurs exactes, mais cela donne une idée des performances obtenues. Le passage de la valeur WVTR à 85°C et 85%RH à une valeur extrapolée à 25°C a été obtenu par l'application du facteur d'accélération mesuré dans le chapitre 2 (§V.1.3).

Matériau	Conditions		Epaisseur (nm)	WVTR (g/m ² /j)	WVTR extrapolé à 25°C (g/m ² /j)
SiO _x /Ar	50 x 20 nm	85°C, 85%RH	1000	0,24	3,7.10 ⁻³
SiO _x /Ar	10 x 100 nm	85°C, 85%RH	1000	1,34	2.10 ⁻²
Ti/Cu/Ti	200/100/200 nm	85°C, 85%RH	500	0,27	4,2.10 ⁻³

Tableau 4.4 : Mesures WVTR obtenues par le « Test Lithium ».

Concernant le multicouche SiO_x de 50 couches faisant 20 nm chacune, le WVTR est alors d'environ 3,7.10⁻³ g/m²/j. Cette valeur est attendue aux vues des durées de vie en enceinte climatique (> 800 h). Pour le multicouche SiO_x de 10 couches de 100 nm, le WVTR obtenu par extrapolation est de 2.10⁻² g/m²/j. Ce WVTR est dans le même ordre de grandeur que celui obtenu par mesure de perméation sur le PET. Par extrapolation, l'empilement Ti/Cu/Ti donnerait un WVTR d'environ 4,2.10⁻³ g/m²/j alors que le WVTR mesuré sur PET est de 2,7.10⁻² g/m²/j. La différence de résultats entre les mesures WVTR sur PET et sur lithium s'explique par le fait que, bien qu'il s'agisse des mêmes échantillons, des différences apparaissent au niveau des matériaux et donc de leurs performances car ils sont déposés sur deux substrats différents.

III.2 Etude des propriétés d'encapsulation en fonction de l'épaisseur totale du multicouche

L'étude précédente du couple nombre d'interface/épaisseur a permis de déterminer un couple optimal pour une épaisseur d'un micron. L'étude suivante a été faite afin de déterminer l'épaisseur maximale d'un empilement. Sur la figure 4.25 sont représentées les pentes des courbes de reprise en masse pour des épaisseurs importantes dans le cas d'un dépôt monocouche. Le passage de l'épaisseur d'une couche de 1 à 2 µm permet une amélioration des performances, tandis que l'augmentation de cette épaisseur à 3 µm dégrade les propriétés barrières. Au dessus d'une certaine limite (3 µm), la couche est trop contrainte et craque.

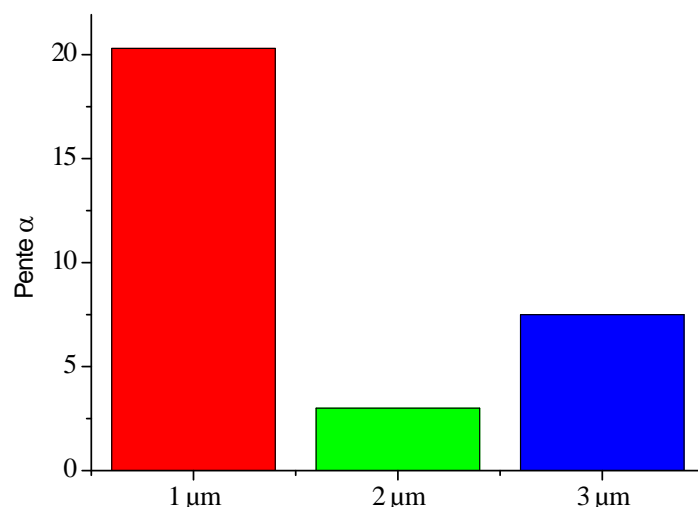


Figure 4.25 : Comparaison des monocouches de SiO_x pour différentes épaisseurs.

Pour des dépôts multicouches intégrant des couches SiO_x de 100 nm chacune, l'augmentation de l'épaisseur totale de 1 à 2 μm permet également une diminution de la pente de reprise en masse (fig.4.26). Comme observé sur la figure précédente, l'augmentation de l'épaisseur totale à 3 μm engendre une baisse de la pente. Les pentes des deux échantillons à 3 μm ont la même valeur (7).

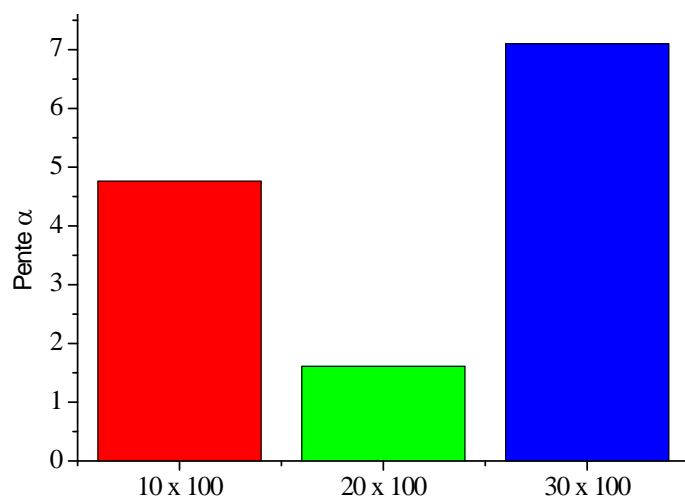


Figure 4.26 : Comparaison des multicouches SiO_x/Ar (avec SiO_x 100 nm) pour différentes épaisseurs totales de 1 à 3 μm .

Ce phénomène, observable dans le cas d'échantillons en monocouche et en multicouche, est probablement dû au fait qu'au dessus d'une certaine épaisseur (située entre 2 et 3 μm), la contrainte appliquée sur l'échantillon (contrainte intrinsèque x épaisseur) est trop importante et l'empilement craque ou se détériore. En effet, pour le monocouche et le multicouche de 3 μm , la pente est la même et est plus grande qu'à 2 μm , ce qui semble indiquer que le phénomène de détérioration est le même. Dans l'état actuel, l'épaisseur totale de l'empilement multicouche ne peut donc pas dépasser 2 μm .

Un autre phénomène apparaît lorsque l'on considère le facteur d'amélioration, défini par le rapport des pentes des courbes de reprise en masse d'un monocouche et d'un multicouche d'une même épaisseur

totale. Ce facteur d'amélioration est représenté en fonction de l'épaisseur sur la figure 4.27. Celui-ci diminue avec l'augmentation de l'épaisseur, jusqu'à devenir quasiment égal à 1 pour une épaisseur de 3 μm .

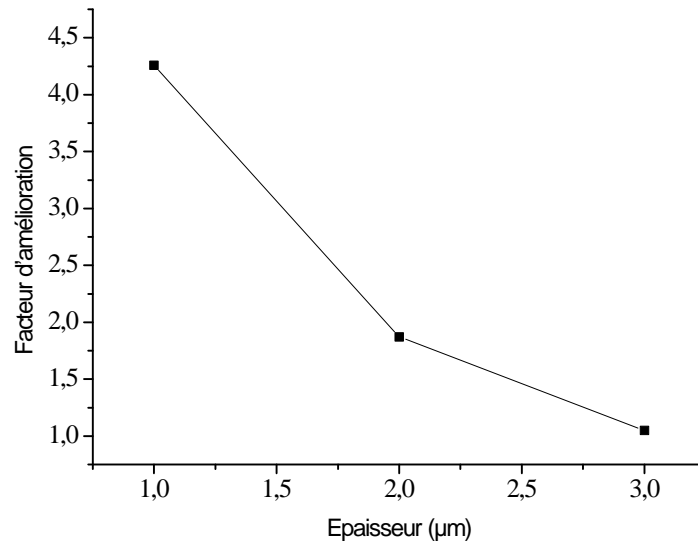


Figure 4.27 : Facteur d'amélioration entre un monocouche et un multicouche en fonction de l'épaisseur totale de l'empilement.

Plus l'épaisseur augmente, moins l'effet des interfaces agit sur les performances du multicouche par rapport au monocouche. Un tel résultat ne peut s'expliquer qu'en dissociant un effet lié aux interfaces et un second lié à l'épaisseur. Cette dualité des phénomènes de perméation est à rapprocher de l'état de l'art décrit au premier chapitre de ce travail. Rappelons que divers auteurs ont mis en évidence deux types de défauts : les nano-défauts liés aux défauts de structure du matériau et les micro-défauts liés aux macro défauts de surface (rugosité, rayures, particules..).

Nous venons de montrer que le traitement argon menait à une reconstruction de la surface SiO_xC (densification, suppression des contaminations carbone, hydrogène,...). Il est de ce fait légitime de penser que ce traitement a un effet majeur sur la réduction des nano-défauts.

L'interprétation proposée sur la figure 4.28 décrit ce phénomène. Les nano-défauts sont comblés au fur et à mesure des traitements plasma argon grâce au réarrangement de la surface. Une part importante des nano-défauts présents lors la première croissance de 100 nm sont stoppés lors du premier traitement argon grâce à ce réarrangement de surface. Lors de la seconde croissance, le matériau a perdu la « mémoire » de ces chemins de diffusion antérieurs. D'autres nano-défauts peuvent alors apparaître lors de la seconde croissance mais à des endroits différents dans la couche, ceux-ci sont à leur tour stoppés par le traitement argon suivant. Statistiquement la probabilité de prolonger un nano-défaut sur un nombre important de couches (ici 10) est très faible. Pour une épaisseur d'1 μm en multicouche, les nano-défauts sont donc en grande partie comblés et les chemins de diffusion sont grandement complexifiés.

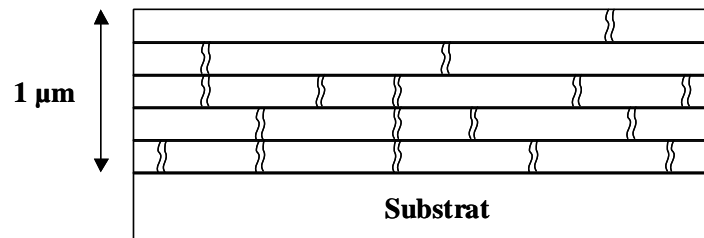


Figure 4.28 : Schéma de la gestion des nano-défauts dans un multicouche d'1 µm.

Le traitement argon permet donc de gérer efficacement les nano-défauts. Cependant, pour une épaisseur de 2 µm en multicouche, les chemins de diffusion sont encore plus complexes que pour 1 µm mais le facteur d'amélioration est plus faible. Il faut donc convenir que lorsque l'épaisseur de la barrière augmente un second phénomène vient s'ajouter à celui du découplage des nano-défauts. L'hypothèse du comblement des micros-défauts s'impose, surtout si l'on tient compte du fait que la distribution de ceux-ci est essentiellement centrée sur 1 µm et que la majorité de ces défauts ont un diamètre inférieur à deux microns.

La courbe représentant le facteur d'amélioration peut s'expliquer alors de la manière suivante : pour les nano-défauts a été largement amoindri par le nombre d'interfaces. L'effet de l'épaisseur étant le même que pour le monocouche, le facteur d'amélioration est important et proportionnel à l'effet des nano-défauts (= 4,2).

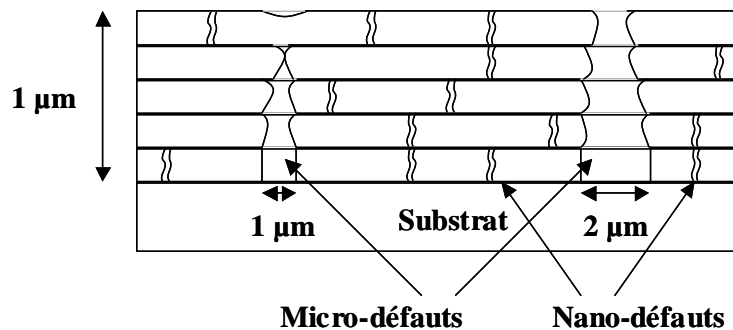


Figure 4.29 : Schéma de la gestion des micro-défauts dans un multicouche d'1 µm.

Concernant le multicouche de 2 µm (fig.4.30), l'effet des nano-défauts est encore amoindri par rapport au multicouche d'1 µm. Cependant, la différence de contribution des nano-défauts au phénomène de diffusion entre un monocouche et un multicouche est la même quelle que soit l'épaisseur totale. La différence de contribution des nano-défauts entre les deux échantillons à 2 µm est donc considérée comme étant la même qu'entre les deux échantillons d'1 µm.

Le gain entre les multicouches à 1 et à 2 µm vient donc essentiellement de la diminution des micro-défauts supplémentaires (ayant une taille comprise entre 1 µm et 2 µm), qui est le même qu'entre les deux monocouches à 1 et 2 µm. Le gain sur les nano-défauts entre ces deux multicouches étant faible, le facteur d'amélioration entre monocouche et multicouche à 2 µm sera plus faible que le facteur d'amélioration pour 1 µm.

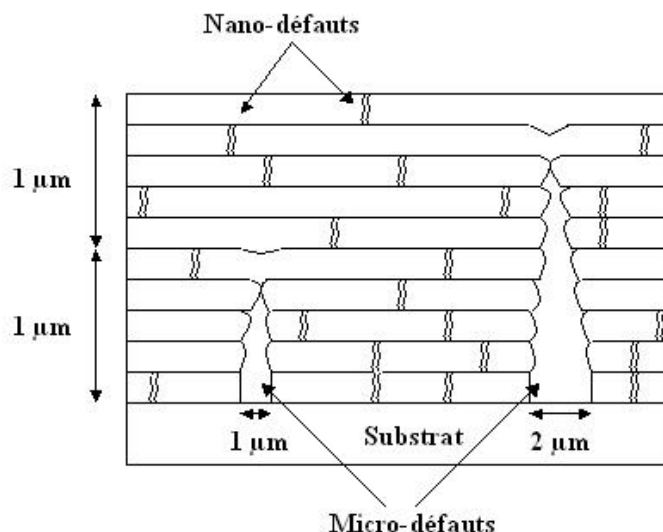


Figure 4.30 : Interprétation de la gestion des défauts dans les multicouches pour un empilement de 2 µm d'épaisseur.

III.3 Essais $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$

Des essais d'empilements multicouches à partir des deux matériaux SiO_x et SiN_x sont présentés. Un traitement de surface Ar a été effectué après chaque couche SiO_x , mais pas après le SiN_x car ce post-traitement a été impossible à stabiliser. Pour une épaisseur totale constante, l'épaisseur de SiO_x reste fixée à 100 nm, l'épaisseur du SiN_x varie de 10 à 100 nm en fonction du nombre de couches dans l'empilement (tableau 4.5).

Empilement	SiO_x		SiN_x		Nombre total d'interfaces
	Nombre de couches	Epaisseur totale (nm)	Nombre de couches	Epaisseur totale (nm)	
100/100	6	600	5	500	11
100/50	7	700	6	300	13
100/25	9	900	8	200	17
100/10	11	1100	10	100	21

Tableau 4.5 : Epaisseur et nombre d'interfaces pour les multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$.

La figure 4.31 présente les courbes donnant la pente α en fonction du nombre d'interfaces et en fonction de l'épaisseur de chacune des couches SiN_x . Les pentes diminuent en augmentant le nombre d'interfaces jusqu'à une limite pour une épaisseur faible de SiN_x (10 nm).

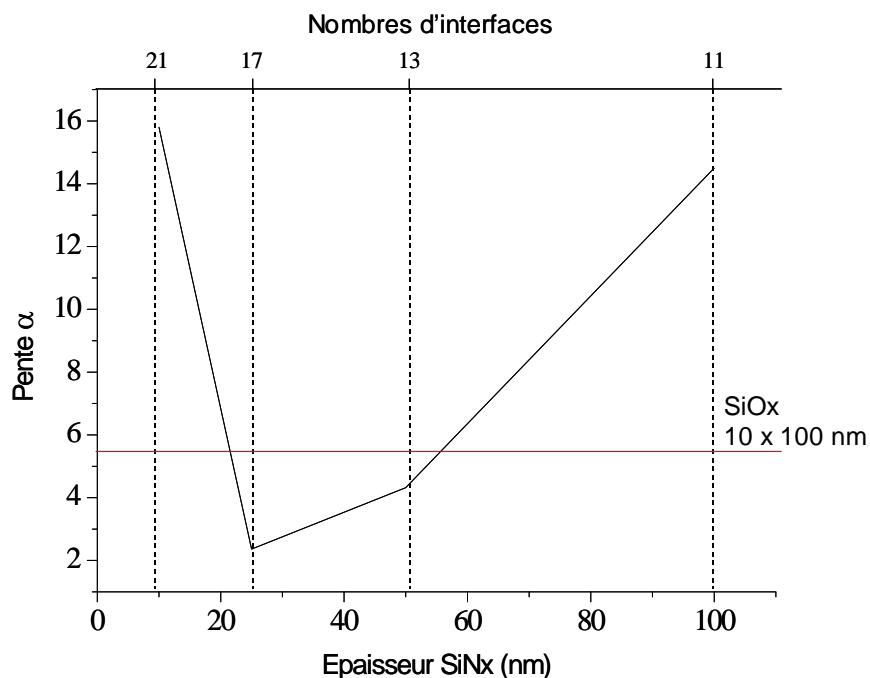


Figure 4.31 : Pente de reprise en masse des échantillons $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ en fonction de l'épaisseur de nitrure et du nombre d'interfaces dans le matériau.

L'empilement 100/100 nm a une pente de 14, qui est supérieure à la pente d'un multicouche SiO_x ayant un nombre de couches équivalent. Ceci s'explique par le fait que le matériau SiN_x est moins performant en tant que matériau barrière que le matériau SiO_x (chap.3 § II.2.2 et V.1.4). Concernant l'empilement 100/50 nm, la pente diminue avec l'augmentation du nombre d'interfaces et est proche de la valeur de la pente pour un multicouche SiO_x de 10 couches de 100 nm. La pente a diminué d'un facteur 3,3 et la qualité moindre du matériau SiN_x est contrebalancée par la baisse de son épaisseur et l'augmentation de celle du matériau SiO_x . L'augmentation du nombre de couches et la diminution de l'épaisseur de SiN_x , dans l'empilement 100/25 nm, permet encore de diminuer la pente d'un facteur 6 par rapport à l'empilement 100/100 nm. Lorsque l'épaisseur SiN_x est diminuée à 10 nm, la pente augmente et est quasiment la même que pour l'empilement 100/100 nm.

Dans ce dernier cas, l'épaisseur de 10 nm pour SiN_x est en dessous de l'épaisseur critique du matériau. D'après A.S.Da Silva Sobrinho *et al.* [DaS98], la densité de défauts dans une couche ayant une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique est importante. Dans notre cas, il semble que l'intégration d'une telle couche génère des défauts supplémentaires, ceci se traduit par une mauvaise interface et par la propagation de ces défauts dans la couche SiO_x suivante. Du fait de cette dégradation des interfaces, l'échantillon ne peut être considéré comme équivalent à un échantillon de 11 couches de SiO_x de 100 nm, ce qui explique que la valeur de la pente est largement supérieure à celle d'un multicouche SiO_x de 10 couches de 100 nm. Le meilleur résultat est donc obtenu pour un empilement $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ de 9 couches de 100 nm alternées par 8 couches de 25 nm du second matériau.

III.4 Conclusion

En faisant varier le couple nombre d'interfaces/épaisseur, l'effet des interfaces et de l'épaisseur ont été décorrélés suivant le domaine de travail où l'on se place. Le meilleur résultat apparaît pour un multicouche de 50 couches SiO_x faisant 20 nm chacune, la pente est diminuée par 32 par rapport à un monocouche ($\alpha = 0,6$). Ceci s'explique par le fait que le post-traitement argon permet de densifier la couche sur la quasi-totalité des couches. Deux effets de la densification, à savoir le masquage d'une partie des défauts associée à l'augmentation du nombre d'interface et l'amélioration des performances liée au passage des molécules à travers une couche plus dense, se combinent dans ce multicouche pour donner la pente optimale. L'observation de l'évolution du WVTR en fonction du nombre d'interfaces (fig.4.22) a permis d'obtenir le même type de courbe que celle obtenue par le « test lithium ».

Toutefois, concernant cet empilement, dans l'état actuel, cette performance semble être la valeur maximale qui peut être atteinte. En augmentant l'épaisseur de 1 à 2 μm , les performances peuvent s'accroître mais il n'est pas possible de gagner un ordre de grandeur par cette méthode. L'augmentation à des épaisseurs supérieures a également montré ses limites.

De cet ensemble de résultat, nous avons pu mettre en place une interprétation de la diffusion des molécules de gaz à travers les défauts (nano et micro-défauts) dans les multicouches.

Les essais d'empilement intégrant deux matériaux différents ont donné des résultats moins importants mais acceptables ($\alpha = 2,4$ pour $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ avec une épaisseur SiN_x de 25 nm). L'intégration de deux matériaux peut donner des performances plus intéressantes en jouant sur des multicouches SiO_x/SiCN , afin d'augmenter l'épaisseur totale, ou $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$, en améliorant le matériau SiN_x .

IV. Conclusion

L'étude d'empilements multicouches d'un même matériau SiO_x ou SiN_x , ou intégrant deux matériaux différents $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ et SiO_x/SiCN , a permis d'obtenir des systèmes d'encapsulation performants. Le passage du monocouche au multicouche SiO_x a permis de gagner un facteur 20 pour une même épaisseur totale.

L'étude de l'effet barrière en fonction du nombre d'interfaces, pour des épaisseurs de couches variables, a permis de comprendre le rôle des interfaces dans un multicouche. Les deux phénomènes d'interfaces et d'épaisseur ont pu être décorrélés suivant la zone de travail. L'empilement présentant les meilleures propriétés barrières correspond au multicouche de 50 couches SiO_x mesurant chacune 20 nm, une valeur de WVTR d'environ $3.10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{j}$ est obtenue par le « test lithium ». Le fait que cet empilement soit le plus performant s'explique par les résultats obtenus sur l'effet du post-traitement argon. En effet, des mesures de densité et de composition chimique en profondeur ont dévoilé le rôle physique des interfaces. Le plasma basse fréquence argon, grâce au bombardement ionique, densifie l'extrême surface des couches sur une épaisseur d'une vingtaine de nanomètres. Cette épaisseur densifiée correspond à l'épaisseur maximale de pénétration des ions Ar^+ dans la couche. Ce

bombardement induit la désorption des éléments légers, tels que le carbone et l'hydrogène, et réarrange le réseau pour obtenir un matériau se rapprochant d'une silice SiO_2 . Ceci permet également de limiter la propagation des défauts d'une couche sur l'autre. L'effet du traitement argon explique le résultat très intéressant obtenu pour le multicouche de 50 couches, où l'ensemble de l'empilement est densifié et proche d'une silice.

Toutefois, ces résultats semblent être limités à une valeur d'environ $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{j}$ pour le matériau SiO_x . L'augmentation de l'épaisseur de 1 à 2 μm devrait permettre de gagner en performances, mais par ce biais un ordre de grandeur ne peut pas être atteint. De plus, des essais d'épaisseur maximale empilable ont montré qu'à partir de 3 μm , les empilements contraignent trop le dispositif. L'ensemble de ces résultats a permis de mettre en place une interprétation de la diffusion des molécules de gaz à travers les multicouches SiO_x .

Concernant ce matériau, nous sommes maintenant limités par la contamination particulière des substrats et des dispositifs, ainsi que par les possibilités de la machine de dépôt Noémie.

Les multicouches intégrant des matériaux différents ont donné des résultats moindres, mais il reste une voie intéressante. Concernant les multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$, des meilleurs résultats peuvent être atteints en améliorant le matériau SiN_x , qui est poudreux et moins stable que le matériau SiO_x . Les multicouches SiO_x/SiCN sont limités par la contrainte importante du SiCN en tension, celle-ci ne permettant pas de jouer sur l'épaisseur de ce matériau. Toutefois, la gestion de la contrainte totale de l'empilement, par l'alternance de couches tensile et compressive, pourrait permettre d'augmenter l'épaisseur totale empilable de manière importante.

Chapitre 5

Essais d'encapsulation sur

dispositifs

I . Microbatterie.....	127
I.1 Descriptif du dispositif.....	127
I.1.1 Principe de fonctionnement	127
I.1.2 Les différents constituants d'une microbatterie	128
I.2 Essais d'encapsulation	129
I.3 Résultats	129
I.4 « Solder reflow ».....	130
I.4.1 Procédé « solder reflow »	130
I.4.2 Test sur microbatterie	131
I.5 Conclusion	132
II . Essais sur cellules solaires organiques.....	132
II.1 Description du dispositif.....	132
II.1.1 Principe de fonctionnement	133
II.1.2 Les différents constituants d'une cellule solaire organique.....	133
II.1.3 Propriétés d'une cellule solaire.....	134
II.2 Essais d'encapsulation	135
II.3 Résultats.....	135
II.4 Conclusion	137
III . Conclusion	137

Chapitre 5 Essais d'encapsulation sur dispositifs

Une fois l'empilement multicouche le plus performant élaboré, des essais sur dispositifs ont été effectués. Ce chapitre donne les résultats d'encapsulations pour deux dispositifs : les microbatteries au lithium et les cellules solaires organiques.

Dans la première partie, consacrée aux microbatteries au lithium, nous commencerons par donner un rapide descriptif du dispositif, puis nous présenterons les résultats obtenus en cyclage et en passage au procédé « solder reflow », nécessaire à l'intégration de la microbatterie sur circuit imprimé. La seconde partie est consacrée aux cellules solaires organiques, nous procéderons de la même manière que pour les microbatteries, à savoir : nous ferons une description du système photovoltaïque, puis nous donnerons les résultats d'encapsulation obtenus sur ce système.

I. Microbatterie

I.1 Descriptif du dispositif

La microbatterie ou micro-accumulateur est une micro-source d'énergie rechargeable. Afin de pouvoir être réalisés sur des circuits intégrés (« above IC »), l'élaboration d'une microbatterie doit faire appel à des techniques compatibles avec la micro-électronique.

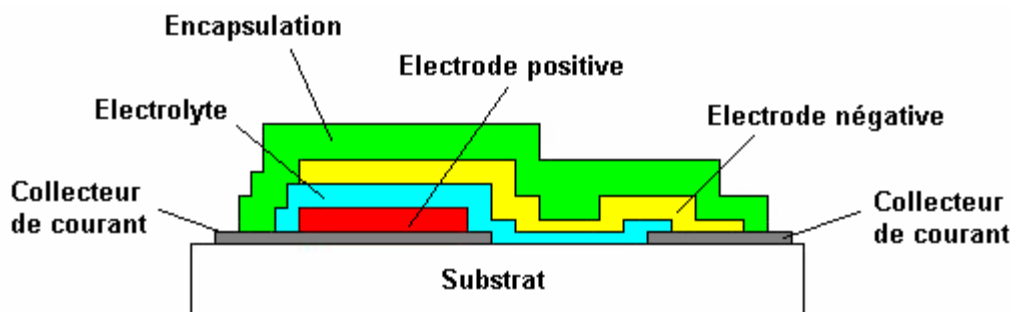


Figure 5.1 : Schéma du micro-accumulateur.

Pour cela, les constituants de celui-ci (collecteurs de courant, électrodes, électrolyte et la phase d'encapsulation) doivent être obtenus en couches minces. L'empilement de la microbatterie est donné sur la figure 5.1, son épaisseur totale est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

I.1.1 Principe de fonctionnement

La microbatterie au lithium est constituée de deux électrodes, séparées par un électrolyte. Chaque électrode passe alternativement de cathode à anode selon que la microbatterie soit en mode de décharge ou de charge. Les électrodes sont nommées « électrode positive » et « électrode négative ».

L'électrode positive correspond au matériau ayant le potentiel standard le plus élevé des deux couples redox impliqués. La figure 5.2 présente le fonctionnement d'une microbatterie où l'électrode négative est en lithium et l'électrode positive est un matériau d'insertion <M>.

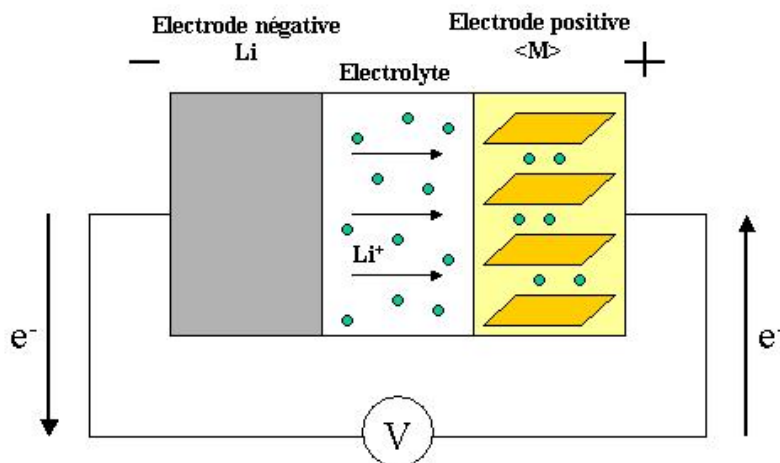
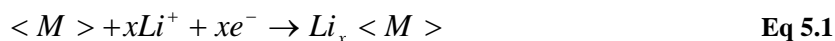


Figure 5.2 : Principe de fonctionnement d'un micro-accumulateur électrochimique au Li en mode de décharge.

Lors de la décharge, l'oxydation de l'électrode négative Li entraîne la formation d'ions Li^+ et la libération d'électrons vers le circuit extérieur. Ces électrons fournissent l'énergie nécessaire au fonctionnement de l'appareil électrique. Les électrons sont acceptés par l'oxydant du couple redox de l'électrode positive avec réduction du matériau <M> selon la réaction :



Durant la charge, les électrons sont fournis par le circuit extérieur et le sens des réactions est inversé. L'électrode positive s'oxyde et les ions Li^+ se désinsèrent du réseau hôte et se déposent sur l'électrode négative.

I.1.2 Les différents constituants d'une microbatterie

Les collecteurs de courant sont des couches métalliques de type platine ou tungstène. Au début de cette thèse, les collecteurs étaient en titane/or, la couche de Ti servant principalement de couche d'accroche, toutefois au cours des essais, une diffusion du Li dans ces collecteurs a été remarquée.

L'électrode positive est un matériau ayant une bonne conductivité électronique et ionique, qui doit pouvoir accueillir un taux de Li important. Dans les microbatteries du laboratoire, le matériau utilisé est le TiOS.

L'électrolyte doit être un isolant électronique ayant une forte conductivité ionique. Il doit être stable chimiquement vis à vis des électrodes et stable dans la fenêtre de potentiel de fonctionnement. Le matériau utilisé est un oxyde lithié amorphe (LiPON).

L'électrode négative est constituée de lithium métal. Ce matériau présente certains avantages tels qu'une forte capacité massique, un potentiel standard important ainsi qu'un faible rayon ionique permettant l'intercalation réversible des ions Li^+ dans de nombreux composés. Toutefois, ce matériau présente des inconvénients tels que sa faible température de fusion (180°C) qui l'empêche de résister à certaines méthodes de connexion utilisées dans la micro-électronique et surtout, sa forte réactivité avec l'atmosphère qui nécessite une encapsulation haute performance du dispositif.

I.2 Essais d'encapsulation

Le substrat est un wafer de silicium recouvert de couches SiO_2 et Si_3N_4 thermiques, garantissant la non-diffusion du lithium dans le silicium. Douze micro-accumulateurs, entre 25 mm^2 et 2 cm^2 , sont réalisés sur une plaquette de silicium. Les collecteurs de courant sont déposés par PVD à travers un masque dur. Lors du premier essai d'encapsulation et de cyclage d'un micro-accumulateur, les collecteurs étaient des couches Ti/Au. Les couches de TiOS ($1 \mu\text{m}$) et de LiPON ($1,4 \mu\text{m}$) sont obtenues par PVD, tandis que le lithium ($3,5 \mu\text{m}$) est obtenu par évaporation de lithium métallique. Ce micro-accumulateur est ensuite transféré dans un boîtier étanche dans la machine de dépôt Noémie, où une couche de pré-encapsulation SiOC est déposée à partir d'un mélange HMDSO/He, ainsi qu'une couche d'accroche carbonée. Une couche de $5 \mu\text{m}$ de parylène est alors déposée sur le dispositif, afin de passiver et planariser la surface. Enfin, le multicouche est élaboré sur cet empilement. Un multicouche SiO_x de 10 couches de 100 nm avec un traitement argon a été testé.

I.3 Résultats

Un micro-accumulateur encapsulé par un multicouche de 10 couches SiO_x a été testé en cyclage. Sur la figure 5.3 est donnée la courbe de cyclage obtenue pour un courant de $10 \mu\text{A}$. La capacité, d'environ $110 \mu\text{Ah}$, est donnée par la formule suivante.

$$Q = Jt = \frac{F \cdot m \cdot x}{3600M} \quad \text{Eq 5.2}$$

où J est la densité de courant traversant le générateur (A/cm^2), t est la durée de passage de courant, m est la masse du matériau actif pour 1 cm^2 (g/cm^2), M est la masse molaire du matériau actif (g/mol), F est le nombre de Faraday et x le nombre d'électrons échangés.

La durée de vie est un critère important, elle représente le nombre de cycles de décharge/charge réalisable sans dégradation notable des performances électrochimiques de la batterie. Elle est souvent exprimée en pourcentage de perte de capacité par cycle.

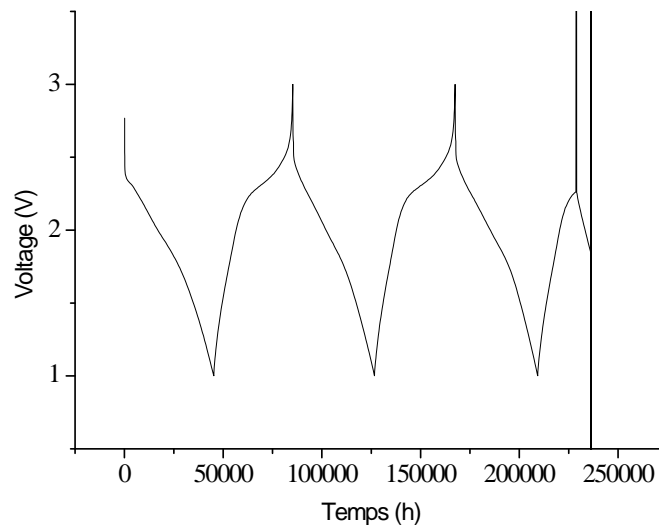


Figure 5.3 : Courbe de cyclage après encapsulation par un multicouche de 10 couches SiO_x .

Pour la première fois au CEA Grenoble, un micro-accumulateur au lithium encapsulé par une technologie couches minces diélectriques est réalisé. Après encapsulation, le micro-accumulateur cycle normalement. La figure 5.3 présente les cycles de charge-décharge. La capacité reste à sa valeur nominale et aucune dégradation n'est observée lors des premiers cycles. Une diffusion du lithium dans les collecteurs en or est visible en périphérie du composant. Cette diffusion de lithium entraîne une forte expansion volumique du matériau qui se fissure. Le micro-accumulateur se trouve alors en court-circuit.

L'encapsulation en couche mince a permis de mettre en évidence un phénomène de diffusion du lithium dans les collecteurs en or.

I.4 « Solder reflow »

Le procédé « solder reflow » est une étape de soudure permettant de connecter les différents composants électriques au circuit intégré. Ce procédé consiste à mouiller les surfaces avec une pâte à souder afin de former une liaison forte entre le composant et le circuit imprimé.

I.4.1 Procédé « solder reflow »

Cette liaison est obtenue en plusieurs étapes. Tout d'abord, une pâte à souder, qui est formée d'un mélange d'étain seul, est appliquée sur les zones à souder entre le circuit et le composant. Un apport calorifique est nécessaire pour obtenir le mouillage des surfaces à souder, le profil en température de celui-ci est donné sur la figure 5.4.

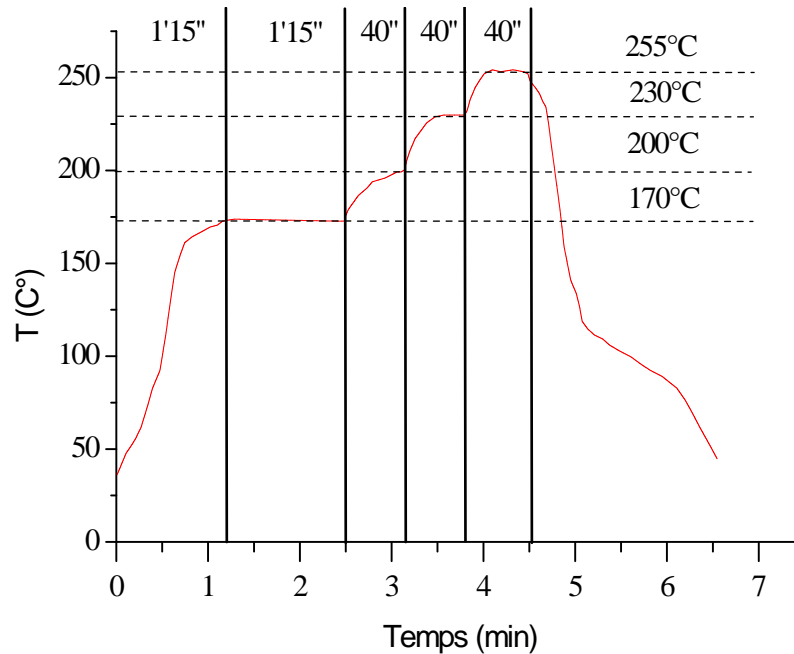


Figure 5.4 : Profil en température du solder reflow.

La première étape consiste en une phase de préchauffe permettant l'élimination des solvants contenus dans la pâte. Puis une seconde phase d'activation chimique est nécessaire par déshydratation de la pâte à souder. Dans la phase suivante, constituée d'une montée progressive en trois étapes de 170 à 255°C, la soudure est fondue. Enfin une dernière phase de refroidissement est visible afin de redescendre à la température ambiante. Ces différentes étapes se font à des températures élevées mais sur des temps très courts.

I.4.2 Test sur microbatterie

La plaque a souffert lors du passage en « solder reflow » (fig.5.5). En plus des zones de contact avec l'or, le parylène s'est détaché du substrat à plusieurs endroits. Il semble que les contraintes aient tiré sur la couche de passivation, qui a fini par céder.

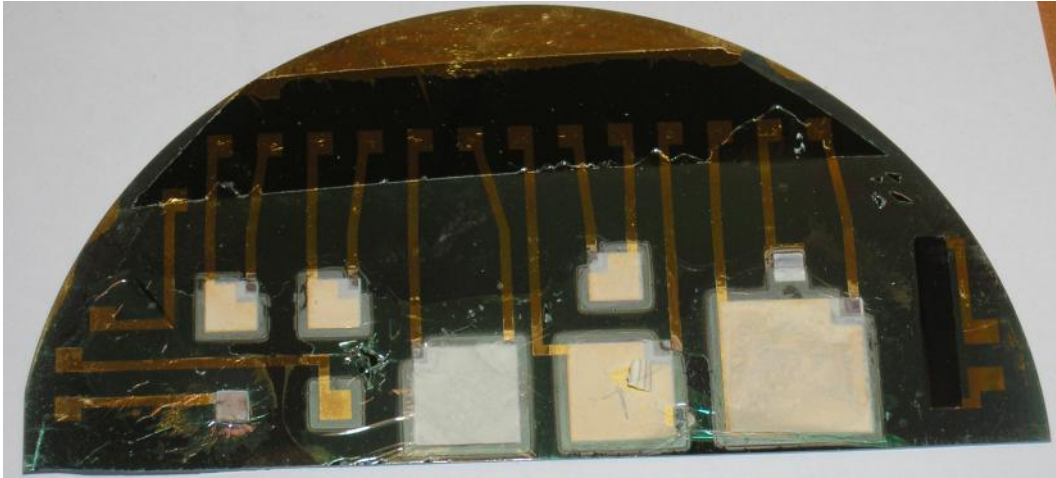


Figure 5.5 : Plaque après passage au solder reflow.

I.5 Conclusion

Les essais effectués n'ont pas permis d'obtenir d'évolution de la capacité en fonction du temps mais le premier essai d'encapsulation a permis de mettre en évidence le phénomène de diffusion du lithium dans les collecteurs d'or. Depuis, les collecteurs utilisés sont élaborés en tungstène (W).

Les travaux menés en parallèle à cette thèse au CEA sur des barrières métalliques ont permis de mettre en évidence que le niveau de barrière atteint avec l'encapsulation diélectrique est proche de celui souhaité. Les premiers essais réalisés sur microbatterie montrent que d'autres problèmes technologiques sont encore à résoudre.

II. Essais sur cellules solaires organiques

II.1 Description du dispositif

Les cellules solaires organiques sur substrats souples sont des sources d'énergie renouvelables et respectueuses de l'environnement. Elles présentent de nombreux avantages en raison de l'épuisement prévisible des ressources d'énergies fossiles et des problèmes liés à la dégradation de l'environnement. Un autre avantage de ces dispositifs est qu'il s'agit d'un dispositif à bas coût, qui peut être intégré dans des applications textiles ou dans des applications grandes surfaces, tels que des panneaux solaires conformables qui épouseraient des supports de formes « complexes ».

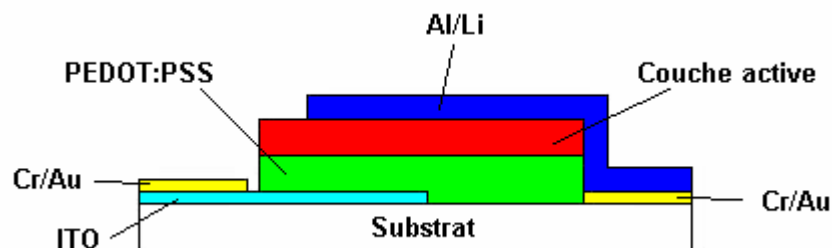


Figure 5.6 : Schéma d'une cellule solaire organique.

L'empilement d'une cellule solaire organique est donné sur la figure 5.6. Les constituants de celle-ci sont obtenus en couche mince, déposées sur un substrat transparent et flexible tel que le PET.

II.1.1 Principe de fonctionnement

La cellule solaire organique est éclairée par l'anode, les photons sont alors absorbés par le polymère, ce qui génèrent des paires d'électron-trou (excitons) qui diffusent dans le polymère donneur (fig.5.7). Une fois à l'interface avec le polymère accepteur, ces excitons sont dissociés et les électrons sont transportés jusqu'à la cathode tandis que les trous sont transportés jusqu'à l'anode.

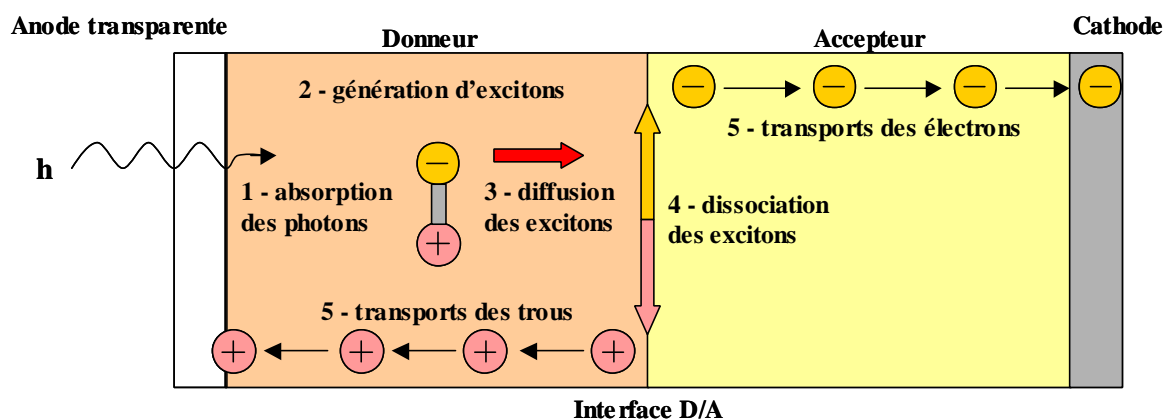


Figure 5.7 : Conversion photovoltaïque dans une cellule solaire organique.

Compte tenu des limitations dues au matériau organique (faible mobilité des charges, durée de vie des excitons), seule une faible part des paires électron-trou participe au photocourant. L'utilisation d'un réseau interpénétré permet de distribuer en volume les sites de photogénération permettant la dissociation des excitons.

II.1.2 Les différents constituants d'une cellule solaire organique

Une couche d'ITO est déposée, directement par le fournisseur Sheldahl, sur le substrat de verre comme matériau transparent d'anode, avec une résistivité de $20 \Omega/\square$. Des électrodes Cr/Au sont déposées par évaporation, la couche de chrome sert pour l'adhésion de l'or sur le substrat. Une couche PEDOT :PSS, recuite 30 min à 130°C , est déposée par spin-coating afin, d'une part de lisser la surface rugueuse de l'ITO et obtenir ainsi une meilleure adhérence à l'interface; d'autre part cette couche doit permettre de diminuer le travail de sortie de l'anode et de récupérer plus facilement des trous.

La couche active est constituée d'un réseau interpénétré d'un polymère de type p, le P3HT (poly(3-héxyl)-thiophène)), et d'un réseau fullerène de type n, le PCBM (dérivé d'un fullerène C_{60}), représenté sur la figure 5.8. Cette couche est élaborée dans des conditions spécifiques permettant la nanostructuration du polymère dans les nanofibres en solution.

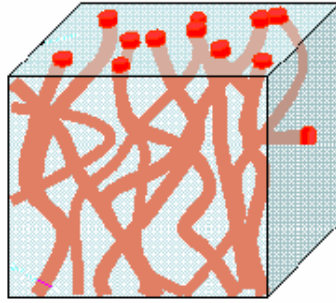


Figure 5.8 : Schéma de la couche active, en rouge le réseau interpénétré P3HT dans un réseau PCBM en bleu.

Cette couche, d'environ 100 nm, est déposée par spin-coating pour former directement sur un film nanostructuré qui n'a pas besoin de post-recuit. Enfin une cathode métallique est déposée par évaporation thermique sous vide, il s'agit d'une couche d'aluminium, précédée d'une couche très fine LiF afin d'empêcher la complexation du carbone avec l'aluminium.

II.1.3 Propriétés d'une cellule solaire

A partir de la caractéristique courant-tension d'une cellule dans l'obscurité et sous éclairement, les paramètres photovoltaïques sont obtenus (fig.5.9).

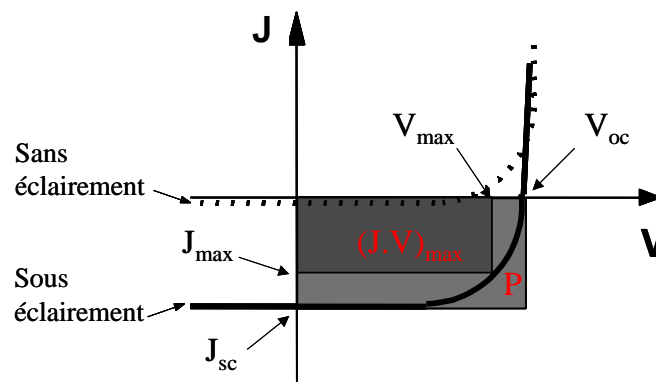


Figure 5.9 : Caractéristique I-V et définitions des paramètres photovoltaïques.

On définit ainsi :

- la densité de courant de court circuit J_{sc} , obtenue pour une tension de 0V
- la tension en circuit ouvert V_{oc} , mesurée à courant nul
- J_{max} et V_{max} , qui maximise la puissance délivrée par la cellule, $P_{max} = J_{max} \times V_{max}$ (rectangle gris foncé)
- le facteur de remplissage, ou facteur de forme (FF), définie par l'équation 5.3, représente une mesure de la qualité de l'allure de la caractéristique I-V

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad \text{Eq 5.3}$$

- enfin le rendement de conversion PV est donné par l'équation 4,

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_i} = \frac{V_{oc} \times J_{sc}}{P_i} \times FF \quad \text{Eq 5.4}$$

où P_i est la puissance lumineuse incidente (W/cm^2).

Enfin, la durée de vie d'une cellule solaire est définie par le temps nécessaire à la diminution de 50% du rendement initial.

II.2 Essais d'encapsulation

Le dispositif n'est pas encapsulable tel que, il faut d'abord déposer une couche de passivation permettant de ne pas abîmer la couche active de la cellule par les espèces actives du plasma. Nous avons donc choisi de travailler avec la même couche de parylène que dans le cas des microbatteries au lithium.

Une couche conductrice doit ensuite être déposée sur la couche de parylène pour le dépôt du matériau SiO_x afin d'assurer l'évacuation des charges, dues au dépôt sur substrat isolant. Dans un premier temps, il s'agit de la couche de titane utilisée pour le dépôt sur PET. Différents essais d'encapsulation ont été faits sur ces dispositifs, à savoir des dépôts de monocouches SiO_x et SiN_x , ainsi que des dépôts multicouches SiO_x avec un traitement argon. Entre deux tests, les cellules sont placées en condition de stockage, c'est-à-dire dans un endroit à l'abri de la lumière dans une pièce à 25°C et 60% RH.

II.3 Résultats

Nous avons choisi ici de présenter les courbes donnant le pourcentage de perte du rendement en fonction du temps. Dans un premier temps, des essais en monocouche ont été effectués sur des cellules solaires organiques du type de la figure 5.6. La figure 5.10 présente les pertes de rendement observées pour deux monocouches SiN_x et SiO_x d'1 μm , comparées à la perte de rendement d'une couche de titane seule (de 50 nm) et à celle de la cellule de référence (non encapsulée).

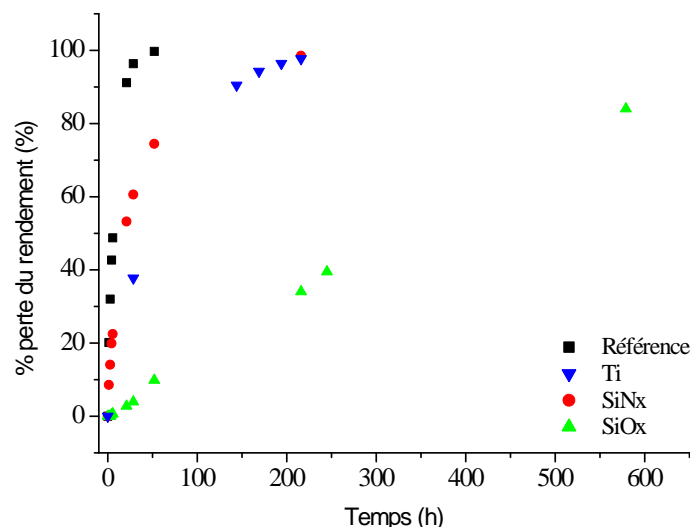


Figure 5.10 : Pourcentage de perte du rendement pour différentes encapsulations en monocouches de cellules solaires organiques sur substrats verre en fonction du temps.

La cellule de référence a une durée de vie d'environ 5 h. Le matériau SiN_x a une durée de vie plus importante, la perte de 50% de son rendement est obtenue pour 20 h de vieillissement. La durée de vie obtenue pour une couche de titane seule est d'environ 55 h. En revanche, l'encapsulation intégrant une fine couche Ti et une couche SiO_x permet une nette amélioration de la durée de vie. Le rendement a perdu 50% de sa valeur au bout de 327 h.

Des essais en multicouche ont également été effectués. Les pertes de rendement en fonction du temps sont présentées sur la figure 5.11.

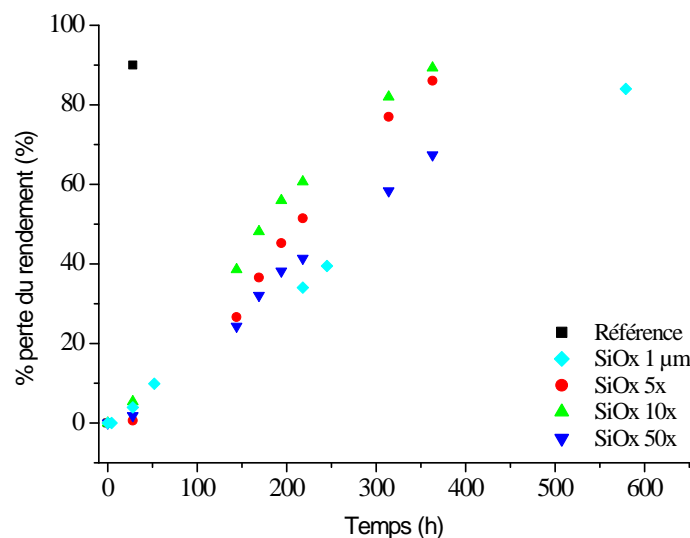


Figure 5.11 : Pourcentage de perte du rendement pour différentes encapsulations en multicouches de cellules solaires organiques sur substrats verre en fonction du temps.

Il n'y a pas d'amélioration des performances notables entre les multicouches et le monocouche ayant la même épaisseur totale d'1 µm. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

- d'une part, il peut s'agir d'un problème d'échauffement engendré par la multiplication des traitements argon qui abîme la cellule au fur et à mesure de l'encapsulation. Le polymère actif peut être abîmé ou sa structure a pu être modifiée, le rendant ainsi plus sensible à

l'atmosphère. La perte de rendement n'étant pas trop éloignée de celle du monocouche, ceci semble indiquer que le phénomène de dégradation est contrebalancé par l'effet des interfaces.

- d'autre part, comme expliqué dans le chapitre précédent, comme il n'y a pas d'amélioration entre multicouche et monocouche (facteur d'amélioration = 1), on peut penser que la couche barrière d'un micron d'épaisseur est trop contrainte pour le dispositif organique. Dans ce cas, des fissures peuvent apparaître qui détériore l'effet barrière et masque le bénéfice des interfaces.

II.4 Conclusion

Les essais d'encapsulation des cellules solaires présentent une amélioration importante de la durée de vie. Le matériau SiO_x semble être le matériau le mieux adapté pour l'encapsulation de cellules organiques. Une durée de vie de 327 h a été constatée pour un monocouche de 1 μm .

Les essais en multicouche n'ont pas donné de résultats probants. Pour le multicouche de 50 couches de 20 nm, ayant donné les meilleurs résultats par le test lithium, les mesures de perte du rendement sont proches de celles du monocouche. Ceci peut être dû à l'opposition de deux phénomènes : l'amélioration engendrée par la multiplication des interfaces est annihilée par le phénomène de dégradation, dû l'échauffement produit lors des différents traitements plasma argon. Une autre explication serait que l'épaisseur d'1 μm sur cellule solaire est trop importante et que l'on se trouve dans le cas où la contrainte est trop importante.

III. Conclusion

Les résultats obtenus sur les microbatteries et sur les cellules solaires organiques sont prometteurs. Toutefois, des essais devront être faits sur des microbatteries complètes avec des collecteurs, empêchant la diffusion du lithium et ayant une bonne adhésion avec la couche de passivation. De plus, concernant les cellules solaires, des essais complémentaires devront être faits afin de confirmer les résultats obtenus.

Conclusion

L'objectif principal des travaux de recherche de cette thèse a été l'élaboration d'un système d'encapsulation multicouche performant à partir de matériaux en couches minces de type silicié et amorphe. Ce développement répond aux besoins exprimés par des dispositifs intégrant des matériaux sensibles à l'atmosphère. La solution proposée pour répondre aux exigences imposées par ces dispositifs (transparence et faible contrainte pour les cellules solaires, dépôt basse température, baisse importante des taux de transmission WVTR et OTR) repose sur la réalisation d'un système multicouche intégrant un même matériau, où chacune des couches subit un post-traitement argon permettant de créer artificiellement une interface. Ce système permet de s'affranchir des problèmes liés à la différence de coefficients de dilatation thermique entre deux matériaux, ainsi que les problèmes liés à la gestion de la contrainte dans un multicouche.

La première étape de ce travail peut être scindée en deux : d'une part, au vu des très faibles taux de perméation nécessaires au fonctionnement à l'air libre des dispositifs actifs, il a fallu concevoir des outils de mesure adaptés, que sont le perméamètre présent sur le site d'INES et le « test lithium ». D'autre part, l'étude de divers matériaux siliciés amorphes (tels que SiO_x , SiN_x , SiOC , SiCN , etc...) a été effectuée afin d'obtenir des matériaux ayant les meilleures propriétés barrières.

Concernant les outils de mesure de la perméation, le « test lithium » a l'avantage de permettre d'obtenir directement une valeur WVTR à partir de la pente des courbes de reprise en masse de plots de lithium. Ce test a été validé par des mesures RBS afin de connaître la part de l'oxygène et celle de la vapeur d'eau dans la dégradation du lithium dans les conditions de test des essais d'encapsulation (soit à l'air libre, soit à 85°C et 85%RH). Ces mesures nous ont montré que la part de l'oxygène dans la dégradation du lithium est nulle à température ambiante. A 85°C, elle est considérée comme négligeable par rapport à celle de l'eau. Ceci nous a permis d'affirmer que la pente obtenue à partir du test lithium en enceinte climatique est donc équivalente au WVTR.

Concernant l'étude des matériaux, les études paramétriques et de stabilité des différents matériaux déposés en une couche ont permis de discriminer les moins adaptés à une application barrière. L'oxyde et le nitrure de silicium se sont révélés les plus performants et ceci a été confirmé par des mesures de perméation par le test lithium et à partir d'un perméamètre. Toutefois, les résultats se sont révélés insuffisants par rapport aux valeurs nécessaires à une durée de vie importante, et cela quel que soit le matériau.

La suite du travail a consisté en l'élaboration d'empilements multicouches à partir des matériaux étudiés en monocouche. L'étude d'empilements multicouches d'un même matériau SiO_x ou SiN_x , où chacune des couches subit un traitement plasma argon, ou intégrant ces deux matériaux, a permis d'obtenir des systèmes d'encapsulation performants. Un facteur 32 a été gagné par le passage du

monocouche au multicouche SiO_x pour une même épaisseur totale. L'étude de l'effet barrière en fonction du nombre d'interfaces, pour des épaisseurs de couches variables, a permis de comprendre le rôle des interfaces dans un multicouche. Les deux phénomènes d'interfaces et d'épaisseur ont ainsi pu être décorrélés suivant la zone de travail.

L'empilement présentant les meilleures propriétés barrières correspond au multicouche de 50 couches SiO_x mesurant chacune 20 nm, une valeur de WVTR d'environ $3.10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{j}$ est obtenue par le « test lithium ». Le fait que cet empilement soit le plus performant s'explique par les résultats obtenus sur l'effet du post-traitement argon. Ce plasma basse fréquence, grâce au bombardement ionique, densifie l'extrême surface des couches sur une épaisseur d'environ 20 nm. Ce bombardement arrache des particules « parasites », tels que le carbone et l'hydrogène, et réarrange le réseau pour obtenir un matériau se rapprochant d'une silice SiO_2 . L'augmentation de l'épaisseur totale de 1 à 2 μm permet de gagner en performance. En revanche, des essais ont montré que, pour une épaisseur au-delà de 2 μm , la contrainte devient trop grande et il en résulte une perte de l'effet barrière. L'ensemble des résultats obtenus a permis de mettre en place une interprétation de la diffusion des molécules de gaz à travers les multicouches.

Lors de cette thèse, de faibles valeurs WVTR ont été obtenues. Toutefois, ces résultats semblent être limités à une valeur d'environ $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{j}$, ce qui n'est pas suffisant pour une protection de longue durée des dispositifs sensibles. Des voies intéressantes peuvent être poursuivies, notamment concernant l'étude d'un multicouche SiO_x/SiCN . En effet, l'alternance de couches tensile et compressive pourrait permettre la gestion de la contrainte totale de l'empilement et ainsi l'augmentation de l'épaisseur totale pourrait être envisagée.

Néanmoins, le gain de 2 à 3 ordres de grandeur par cette méthode semble peu probable. Une voie majeure d'amélioration réside dans la diminution de la contamination particulière des substrats et des dispositifs. Les perspectives de ce travail se porteraient donc vers le placement de la machine de dépôt dans une salle blanche et sur des protocoles de nettoyage permettant de minimiser les poussières, et donc une part non négligeable des micro-défauts. De même, les valeurs de perméation pourraient être fortement réduites par une étude plus poussée de la couche de planarisation, il serait très intéressant d'obtenir une couche par PECVD ayant une meilleure conformité dans un environnement propre.

Annexes

Annexe 1 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	141
Annexe 2 : Mesures XPS	145
Annexe 3 : Ellipsométrie UV-Visible	149
Annexe 4 : Mesure de contraintes	153
Annexe 5 : Mesure AFM.....	157
Annexe 6 : Imagerie MEB-FEG.....	159
Annexe 7 : Mesure de densité	161
Annexe 8 : Mesure TOF-SIMS	165
Annexe 9 : Récapitulatif des valeurs WVTR et OTR reportées dans la bibliographie.....	167

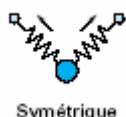
Annexe 1 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

A. Principe

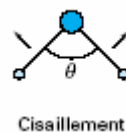
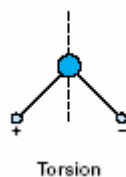
La spectroscopie en transmission est une méthode de caractérisation permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un matériau déposé sur un substrat peu absorbant. Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique E , porté par une onde électromagnétique d'un rayonnement infrarouge, il peut y avoir interaction entre ce champ et les atomes d'une molécule, qui vont absorber une partie de l'énergie lumineuse. Cette absorption se traduit par un mouvement forcé de certaines liaisons (rotation, vibration). La fréquence de vibration à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée est fonction de l'environnement chimique des liaisons, de la masse des atomes mis en jeu ainsi que de la nature des liaisons, donc de la structure du matériau.

Son intensité dépend essentiellement de l'ampleur du changement du moment dipolaire de la molécule associé à la vibration. De façon générale, les modes de vibration sont classés en trois catégories [Dal] :

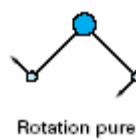
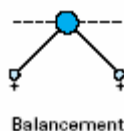
- un mode d'élongation (stretching) qui correspond à un déplacement des atomes selon l'axe de la liaison



- un mode torsion ou cisaillement (bending) qui correspond à un changement de direction des liaisons, induisant une déformation de l'angle qu'elles font entre elles



- un mode rotation ou balancement (rocking) pour lequel les liaisons oscillent autour d'un axe sans déformation de l'angle.



A.1. Transformée de Fourier

Le FTIR est basé sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson (fig.1). Le faisceau infrarouge est

fréquence différente. Le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe (Mf), le reste passe à travers la séparatrice (Se), une lame semi-réfléchissante inclinée à 45° par rapport à la direction de propagation du rayonnement incident, et est dirigé sur le miroir mobile (Mm). Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Si la différence de marche entre les deux faisceaux est inférieure à la longueur de la source S, le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

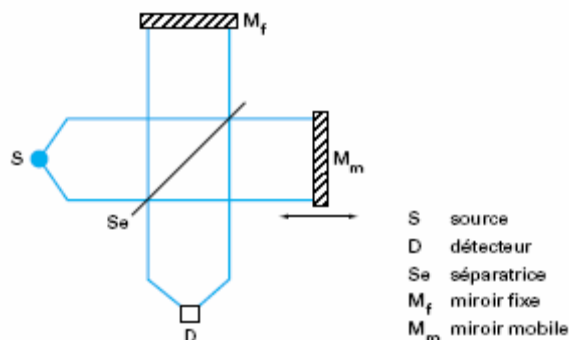


Fig. 1 : Schéma d'un interféromètre de Michelson [Dal].

Le signal apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau :

$$W(\delta) = I(\bar{\nu})[1 + \cos(2\pi\bar{\nu}\delta)] = I(\bar{\nu}) + I(\bar{\nu})\cos(2\pi\bar{\nu}\delta) = I(\bar{\nu}) + V(\delta) \quad \text{Eq. 1}$$

Le premier terme $I(\bar{\nu})$ correspond à l'intensité d'un flux lumineux indépendant du déplacement, le second terme $V(\delta)$ correspond à la partie modulée du signal.

Pour une source continue, ce signal s'écrit :

$$V(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\bar{\nu})\cos(2\pi\bar{\nu}\delta)d\bar{\nu} \quad \text{Eq. 2}$$

L'objectif est d'extraire à partir de l'interférogramme $V(\delta)$ en fonction du déphasage, le spectre $I(\bar{\nu})$ en fonction du nombre d'onde. Par suite, $I(\bar{\nu})$ est la transformée de Fourier de $V(\delta)$:

$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} V(\delta)\cos(2\pi\bar{\nu}\delta)d\delta \quad \text{Eq. 3}$$

A.2. Spectroscopie IR en incidence oblique

Le FTIR en incidence oblique est obtenu en déplaçant l'échantillon par rapport au faisceau avec un angle connu. Ce mode de mesure permet d'augmenter le signal par rapport au bruit de fond dans la région des bas nombres d'onde du spectre [Gel06]. Il permet également de voir apparaître de

nouveaux modes de vibrations dans le matériau (tel que le mode longitudinal (LO)), et ainsi apporter des informations supplémentaires sur certaines zones contenant plusieurs pics proches.

B. Dispositif expérimental

Le spectromètre à transformée de Fourier utilisé est un Nexus 870 FT-IR sous atmosphère contrôlée en azote afin de s'affranchir des contaminants atmosphériques tels que la vapeur d'eau et l'oxygène. Les essais de spectroscopie en incidence oblique (65°) ont été effectués à Cork au Tyndall Institute sur un appareil FTS7000 Varian, équipé d'un détecteur froid azote. Les spectres ont été réalisés avec une résolution de 4 cm^{-1} et une moyenne de 32 scans.

Références

- [Dal] M.Dalibart, L.Servant, Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur, P 2845
[Gel06] R.V.Gelamo, B.C.Trasferetti, S.F.Durrant, C.U.Davanzo, F.P.Rouxinol, G.Z.Gadioli, M.A.Bica de Moraes, Nuclear Instruments and methods in Physics Research B 249 (2006) 162-166

Annexe 2 : Mesures XPS

A. Principe

La spectroscopie ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ou XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est basée sur la photoémission et permet d'accéder aux liaisons chimiques. Lors de l'irradiation par des photons X, les atomes d'un solide émettent, par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons [Duc]. Le principe de la spectroscopie XPS consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photoémis lors de l'irradiation par un faisceau mono énergétique de photons X (fig.2).

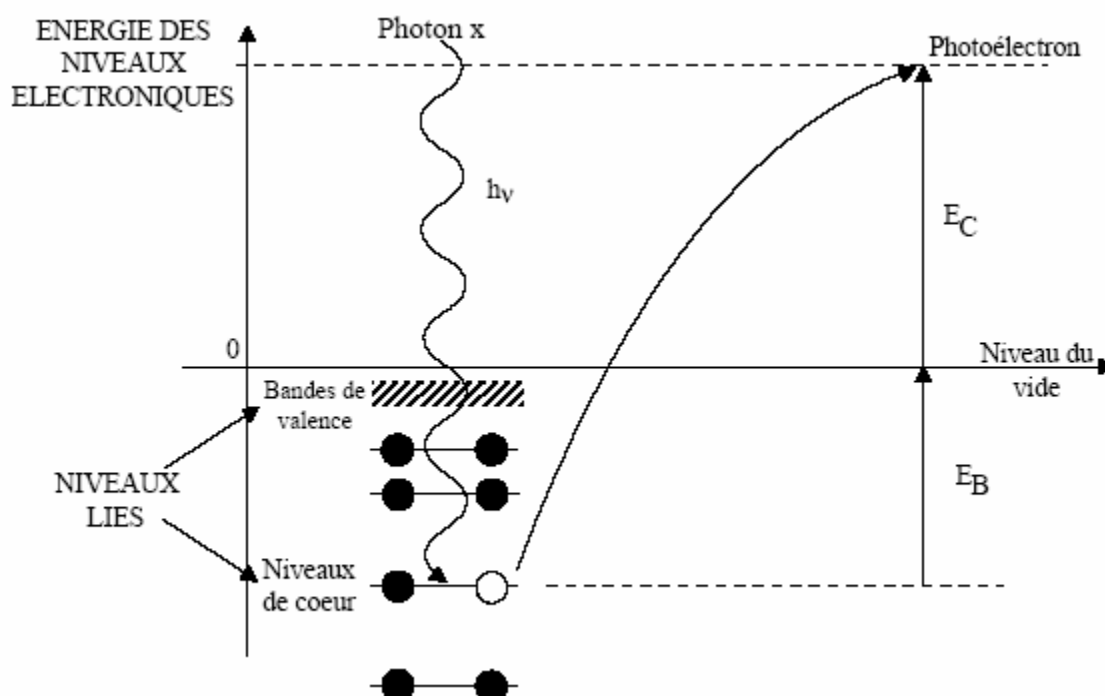


Fig. 2 : Diagramme énergétique de la photo émission [Duc].

L'énergie de liaison E_B caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie :

$$E_B = h\nu - E_C - e\phi_a \quad \text{Eq. 4}$$

où h est l'énergie des photons X incidents et E_C correspond à l'énergie cinétique mesurée et $e\phi_a$ est le travail de sortie.

Tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à h peut être extrait. Le spectre des énergies de liaisons des électrons de cœur est spécifique d'un atome ce qui permet son identification et son dosage dans un composé donné. Tous les atomes possédant des niveaux de cœur (sauf H) sont détectables. Lors du transfert de l'électron vers la surface à travers le solide, celui-ci peut subir des interactions inélastiques qui se traduisent par l'existence d'un libre parcours moyen. Ce libre parcours moyen joue un rôle prépondérant en limitant l'épaisseur analysée

: il dépend de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau (composition, densité) et est de l'ordre de 1 à 5 nanomètres. Le transfert des électrons dans la matière suit une loi d'absorption exponentielle et 98 % du signal provient d'une profondeur inférieure à 3 λ .

A.1 Analyse élémentaire

Les spectres des photoélectrons sont représentés directement en énergie de liaison et l'identification des éléments présents en surface du matériau est effectuée à partir des pics photoélectriques qui apparaissent sur le spectre de survol (grande fenêtre en énergie), ceci afin d'effectuer une analyse élémentaire de l'échantillon (fig.3).

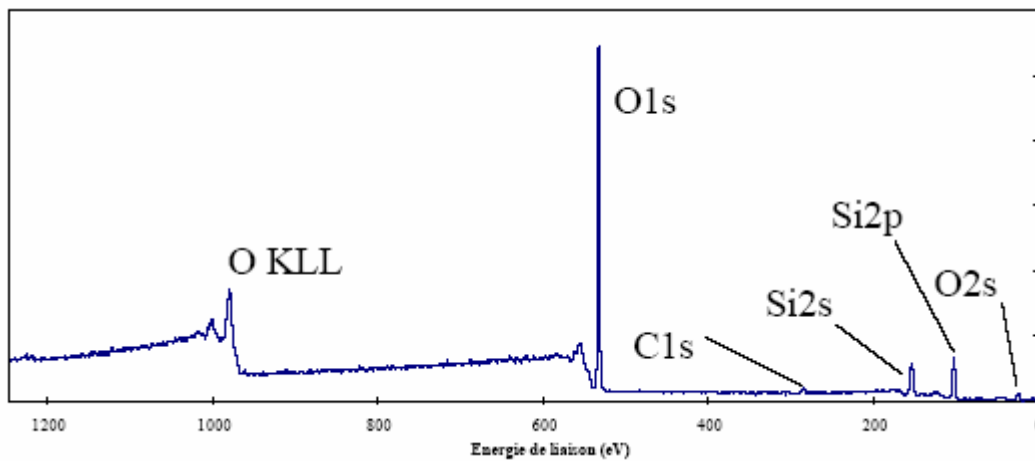


Fig. 3: Spectre de survol de SiO_2 .

L'intensité I d'un pic photoélectrique permet de réaliser la quantification d'un élément ou d'une espèce chimique émettrice et de déterminer les stœchiométries. Cette intensité, mesurée sur un spectre particulier après soustraction du bruit de fond, dépend de la concentration atomique N de l'élément considéré (dans le cas d'une couche homogène d'épaisseur infinie) selon la relation :

$$I = KN\sigma\lambda\phi \left[1 - \exp\left(-\frac{Z}{\lambda \cos\theta}\right) \right] \quad \text{Eq. 5}$$

où K est une constante qui dépend de l'appareillage et notamment de la fonction de transmission de l'appareil qui nécessite d'être connue dans la gamme d'énergie étudiée. σ est la section efficace de photoionisation (probabilité d'ionisation du niveau de cœur considéré). Ces valeurs de σ ont été calculées pour la plupart des niveaux électroniques excités par la raie K de l'aluminium (tables de Scofield). ϕ est le flux d'électrons incidents.

Dans une première approche, pour les énergies cinétiques supérieures à 100 eV, il est admis que le libre parcours moyen de l'électron varie comme la racine carrée de l'énergie cinétique :

$$\lambda = (E_c)^{1/2} \quad \text{Eq. 6}$$

et z sont respectivement l'angle d'analyse et la profondeur d'analyse. Ainsi, il est possible d'établir très facilement les rapports atomiques de deux éléments A et B d'après la formule:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \sigma_B (E_B)^{1/2}}{I_B \sigma_A (E_A)^{1/2}} \quad \text{Eq. 7}$$

A.2 Analyse chimique

Lorsque l'atome est engagé dans un composé chimique, les niveaux de cœur réagissent à la modification de l'environnement électronique par rapport à l'atome isolé, avec en particulier des variations d'énergie d'orbitale de 0,1 à quelques eV.

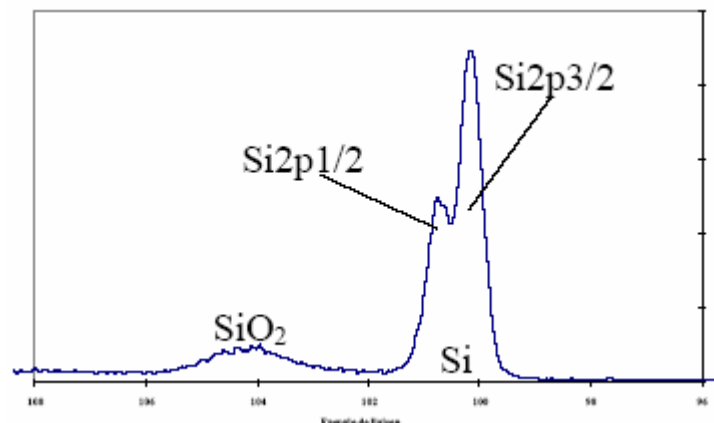


Fig. 4: Décomposition du pic Si2p pour un dépôt SiO₂.

Cette variation est appelée « déplacement chimique » car il dépend des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur et est caractéristique de la nature et du nombre de coordinats entourant l'atome émetteur. Ce déplacement chimique se traduit par un déplacement des pics photoélectriques de la valeur des variations d'énergies orbitales. La détermination des formes chimiques est obtenue à partir d'une étape de traitement numérique des spectres appelée décomposition (fig.4).

B. Dispositif expérimental

Les mesures XPS ont été effectuées chez Biophy Research sur un ESCA Scienta 200 utilisant une source AlK_α monochromatisée sur une aire de 0,5 x 4 mm². L'angle de détection est normal à la surface (=0°C), dans ces conditions la profondeur d'analyse est d'environ 10 nm.

Références

[Duc] T-M. Duc, Analyse de surface par ESCA : Principe et Instrumentation, Techniques de l'Ingénieur, P 2625

Annexe 3 : Ellipsométrie UV-Visible

A. Principe

L'ellipsométrie spectroscopique est une analyse optique basée sur l'analyse de la modification de la polarisation d'un faisceau lumineux lors de réflexions spéculaires sur l'objet d'analyse. Tout phénomène de diffusion est ainsi exclu. Considérons une onde plane arrivant sur une surface plane. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchie par cette surface (fig.5).

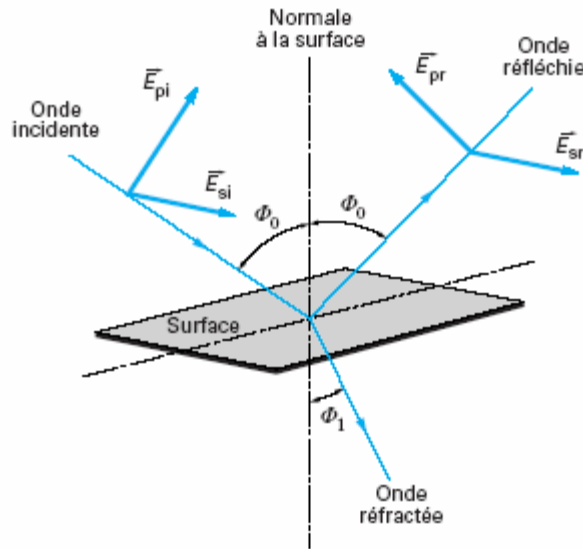


Fig. 5: Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon [Ber].

Le champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes: \vec{E}_{pi} parallèle au plan d'incidence et \vec{E}_{si} l'autre perpendiculaire au plan d'incidence.

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon (devenu champ \vec{E}_r) peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad \text{Eq. 8}$$

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad \text{Eq. 9}$$

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leur module $|r_p|$ et $|r_s|$ représente la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leur phase ϕ_p et ϕ_s , le retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(j\Delta) = \rho \quad \text{Eq. 10}$$

avec, le rapport des modules et Δ la différence de phase introduite par la réflexion.

Pour un échantillon isotrope et massif, l'angle de réfraction θ_1 est régi par la loi de Descartes :

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 \quad \text{Eq. 11}$$

avec N_0 l'indice du milieu extérieur et N_1 l'indice du substrat. Les coefficients de réflexion r_p et r_s peuvent être déduits de la continuité des composantes tangentielles du champ électrique à l'interface :

$$r_p = \frac{N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1} \quad \text{Eq. 12}$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos \Phi_0 - N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1} \quad \text{Eq. 13}$$

Ces coefficients ne dépendent que de l'angle d'incidence Φ_0 et des indices des deux milieux, lesquels varient avec la longueur d'onde. Pratiquement, la mesure de ρ conduit à l'identification de deux quantités $\tan \Psi$ et Δ (ou $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$). Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permet le calcul de deux paramètres de l'échantillon qui pourront être : les indices n et k d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue, ou l'indice n et l'épaisseur e d'une couche connaissant son coefficient d'extinction k . Dans le cas d'un faisceau incident traversant plusieurs milieux, il est réfléchi à autant d'interfaces et l'emploi de modèles est alors nécessaire pour déterminer les indices et les épaisseurs des couches.

B. Dispositif expérimental

L'appareil utilisé est un ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant, SOPRA GESp5. L'instrument est composé d'un bras source et d'un bras détecteur pouvant être orientés par rotation sur un goniomètre autour d'un axe passant par la surface de l'échantillon. L'angle d'incidence est défini par l'axe optique du bras source et la normale à la surface de l'échantillon.

La source est une lampe à arc au xénon. Elle émet dans tout le spectre visible, le proche ultraviolet et le proche infrarouge (180 à 2500 nm typiquement). Le faisceau issu de l'arc, de dimension réduite (1,3 × 0,4 mm), est collimaté par un miroir de grande focale permettant d'obtenir un faisceau faiblement divergent, ce qui est nécessaire pour une bonne définition de l'angle d'incidence, et une bonne planéité de l'onde incidente.

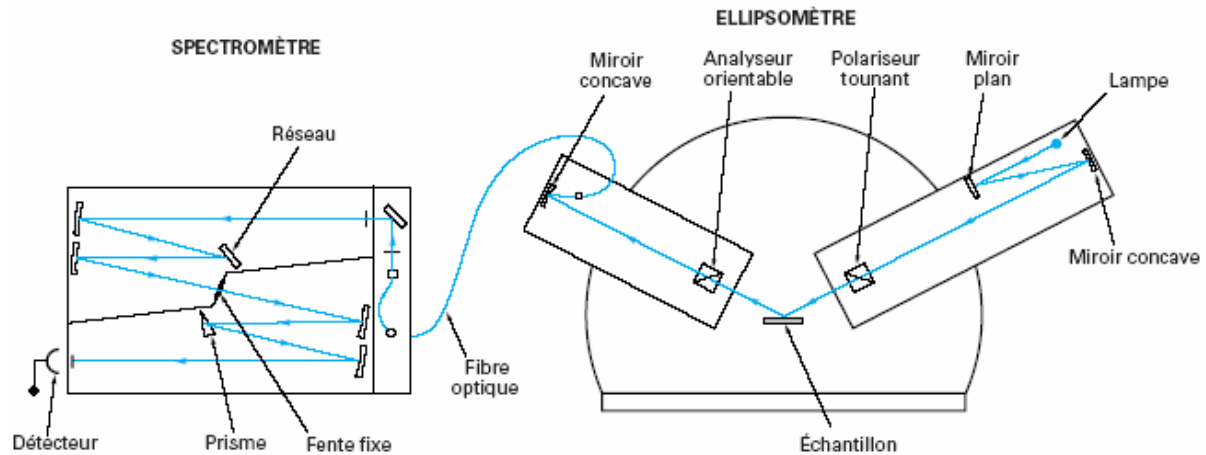


Fig. 6 : Schéma du trajet optique d'un ellipsomètre spectroscopique [Ber2].

Puis le faisceau est modulé en polarisation par un polariseur tournant de faible déviation et à fort taux d'extinction. L'analyseur est positionné après l'échantillon dans le bras détecteur. Le spectromètre est mécaniquement indépendant du bâti de rotation. Le faisceau sortant de la fibre est focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre à miroir. Le détecteur est un photomultiplicateur. Il est câblé en comptage de photons : chaque quantum de lumière arrache un électron à la photocathode, qui arrache à son tour des électrons sur les dynodes. L'impulsion électrique générée par la dernière dynode est alors transmise à des compteurs.

Références

- [Ber] F.Bernoux, J-P. Piel, B.Castellon, C. Defranoux, J-H. Lecat, P.Boher, J-L. Stehlé, Ellipsométrie : Théorie, Techniques de l'Ingénieur, R 6490
- [Ber2] F.Bernoux, J-P. Piel, B.Castellon, C. Defranoux, J-H. Lecat, P.Boher, J-L. Stehlé, Ellipsométrie : Instrumentation et applications, Techniques de l'Ingénieur, R 6491, 2-3

Annexe 4 : Mesure de contraintes

A. Contrainte dans une couche mince

Le dépôt d'un film mince sur un substrat de nature différente provoque l'apparition d'une contrainte mécanique au sein du film et dans le substrat. La contrainte du film contracte le substrat et le plie. La relation entre la force agissant à l'interface film/substrat et la courbure du système (film + substrat) dépend du rapport entre la déflexion du système et l'épaisseur du substrat.

Stoney a établi la relation existant entre le rayon de courbure et la contrainte résiduelle dans un film mince déposé sur un substrat en 1909, dans le cadre d'une étude mécanique des dépôts métalliques déposés par électrolyse [Sto09]. Dans le cas de petites déformations, c'est-à-dire où la courbure du système (film + substrat) est petite par rapport à l'épaisseur du substrat. La flexion et la déformation du substrat sont superposées. La figure 7 représente la flexion d'un système (film + substrat) et la distribution des contraintes, en supposant que le substrat est isotrope dans le plan xy.

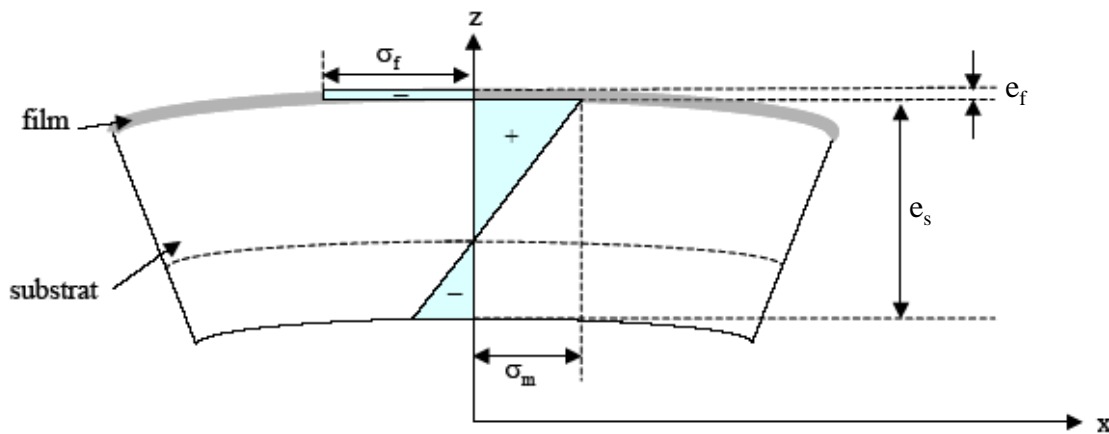


Fig. 7: Représentation de la flexion d'un système film + substrat [Che06].

Les conditions d'équilibre des moments et des forces au sein du film et du substrat conduisent à la formule de Stoney qui relie la contrainte dans le film σ_f au rayon de courbure R du système [Sto09]:

$$\sigma_f = \frac{E_s \cdot e_s^2}{6(1-\nu_s) \cdot e_f \cdot R} \quad \text{Eq. 14}$$

où E_s et ν_s sont le module de Young et le coefficient de Poisson du substrat, e_s et e_f les épaisseurs du substrat et du film respectivement.

Pour nos mesures, le substrat utilisé est toujours une plaquette (wafer) de silicium orientée suivant le plan cristallographique (100). Pour un dépôt couche mince sur silicium, E et ν du substrat sont

connus : $\frac{E}{1-\nu} = 144 \text{ GPa}$.

L'équation 14 devient donc :

$$\sigma_f = 24.10^9 \frac{e_s^2}{e_f \cdot R} \quad \text{Eq. 15}$$

La formule de Stoney n'est valable que :

- si l'adhérence est parfaite entre le film et le substrat
- si le substrat est élastique
- si la contrainte est considérée comme homogène et isotrope dans le plan
- si la déformation est biaxiale
- si l'épaisseur du film est négligeable face à celle du substrat ($e_f/e_s \ll 10^{-3}$) et si les dimensions transversales sont grandes par rapport aux épaisseurs.

La contrainte résiduelle dans le film dépend uniquement des caractéristiques du substrat et des épaisseurs du film et du substrat, elle ne fait pas intervenir les propriétés du film. Par convention, lorsque le film est en tension (fig.8a), sa contrainte résiduelle est positive et son rayon de courbure est compté positivement (concavité du côté du film) et inversement lorsque le film est en compression (fig.8b).

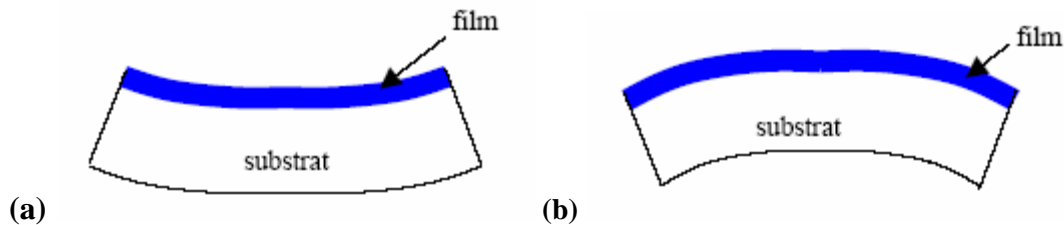


Fig. 8: Représentation schématique de la courbure d'un système (film + substrat) en fonction de la contrainte résiduelle, (a) lorsque le film en tension et (b) lorsque le film est en compression.

B. Contrainte dans un multicouche

Dans le cas d'un multicouche composé de N couches, Townsend et al ont montré que la courbure du système est la somme des courbures de chacune des couches (dans le cas de films minces déposés sur substrat épais) [Tow87].

$$\frac{1}{R_{total}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{R_i} \quad \text{Eq. 16}$$

La contrainte dans une couche i n'est pas affectée pendant le dépôt de la couche i+1. En effet, l'interaction entre les films, proportionnelle au rapport e_f/e_s , est supposée négligeable et la formule de Stoney reste valable. Ainsi, la contrainte dans un multicouche est la somme des contraintes individuelles de chacune des couches qui la compose affectée de leurs épaisseurs respectives :

$$\sigma_t \cdot e_t = \sum_{i=1}^N \sigma_i \cdot e_i \quad \text{Eq. 17}$$

où e_t est l'épaisseur totale.

C. Principe de mesure de la courbure d'une couche mince

La technique de mesure de la courbure d'un échantillon repose sur une technique de déviation laser (fig.9). Cette méthode est rapide, non destructive et valable pour des matériaux amorphes et cristallins. Un banc de mesure de courbure comprend essentiellement trois éléments : un faisceau laser, un miroir et un détecteur de position.

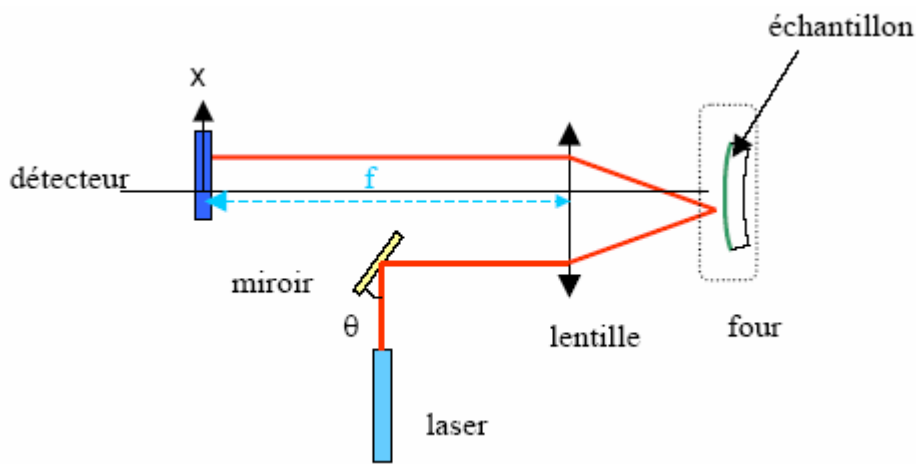


Fig. 9: Principe de mesure du rayon de courbure.

Le faisceau laser, qui est un faisceau continu, monochromatique et fixe, est dirigé sur la surface de l'échantillon par l'intermédiaire d'un miroir pivotant, celui-ci permet le balayage de l'échantillon. Le rayon réfléchi est ensuite dirigé grâce à une lentille convergente sur un détecteur sensible à la position (photodiode) positionné dans le plan focal de la lentille.

Le rayon de courbure est mesuré en plusieurs points de l'échantillon. La valeur moyenne du rayon de courbure R dépend de la position angulaire du miroir et de la position linéaire sur la photodiode x :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2f^2} \frac{dx}{d\theta} \quad \text{Eq. 18}$$

où f est la distance focale de la lentille.

Le rayon de courbure est donc donné par la pente de la droite représentant la position x en fonction des orientations du miroir. Le substrat ayant toujours une courbure initiale, celle-ci est mesurée et soustraite à la courbure du système (film + substrat) afin de déterminer la contrainte du film.

Il existe quelques limites à l'utilisation de cette méthode :

- si la contrainte est trop élevée, la mesure peut être faussée par une fissuration des couches

- si au contrainte, elle est trop faible, la variation du rayon de courbure sera faible et donc peu précise.

D. Dispositif expérimental

Les mesures de contraintes ont été effectuées sur un FLEXUS de KLA-Tencor, sur des plaquettes entières afin de faire un balayage sur un diamètre de la plaque. Le faisceau laser a une longueur d'onde de 670 nm. Des mesures de contraintes en température ont également été faites sous balayage azote, sous forme de deux cycles successifs de montée et descente en température, de 25 à 350°C. Voici la **description du cycle**.

Références

- [Che06] N.Chevrault, Caractérisation et modélisation thermomécanique des couches d'interconnexions dans les sub-microélectroniques, Thèse de doctorat de l'Ecole des mines de Paris (2006)
- [Sto09] G.G.Stoney, Royal Society A 82 (1909) 172-175
- [Tow87] P.H.Towsend, D.M.Barnett, T.A.Brunner, J. Appl. Phys. 62(11) (1987) 4438-4444

Annexe 5 : Mesure AFM

L'utilisation première de la microscopie à force atomique (AFM) est l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution

A. Principe

Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever) et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure de celui-ci, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux (fig.10). Les déplacements x, y, z se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le balayage en xy peut aller de quelques nanomètres à une centaine de microns, la sensibilité en z est de l'ordre de la fraction de nanomètre et le déplacement en z peut être de quelques microns.

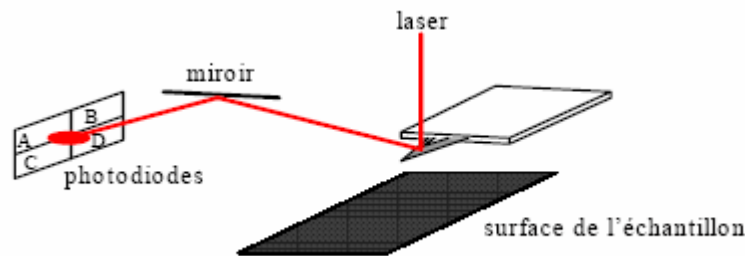


Fig. 10: Schéma de principe de l'AFM.

B. Dispositif expérimental

Les mesures AFM ont été réalisées sur un appareil de la société Digital Instrument, le modèle Nanoscope IV dimension 3100 en mode contact, afin d'obtenir la morphologie de surface des échantillons.

Annexe 6 : Imagerie MEB-FEG

A. Principe de la microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface.

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est significative de la topographie et/ou de la composition de la surface. L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés,...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux lors du balayage de la surface et d'en former diverses images.

B. Principe de fonctionnement

La source d'électrons la plus usuelle est obtenue en chauffant à haute température un filament de tungstène en forme de pointe. Par effet thermoélectronique, le filament émet un faisceau d'électrons qui est focalisé localement. L'efficacité d'une source électronique est définie par sa brillance B , c'est-à-dire sa densité d'émission électronique par unité d'angle.

L'utilisation de sources dites à « émission de champ » (Field Emission Gun) permet, par rapport aux sources thermoélectroniques, d'améliorer considérablement la brillance d'un facteur cent à mille. Elles procèdent par extraction directe ou amplification de l'extraction des électrons par l'application d'un champ électrique très intense en pointe de cathode qui abaisse la barrière de potentiel. Elles nécessitent cependant un vide plus poussé ($<10^{-7}$ Pa).

C. Dispositif expérimental

Les images MEB-FEG de nos échantillons ont été effectuées sur un appareil LEO 1530 FEG avec une colonne GEMINI. Nous avons principalement effectué des fractographies de divers empilements. Les échantillons ont tous été clivés après un court trempage dans l'azote liquide afin d'obtenir une coupure nette.

Annexe 7 : Mesure de densité

A. Réflectométrie des rayons X

La réflectométrie X consiste à irradier la surface d'un échantillon par un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique et d'étudier la variation de l'intensité en fonction de l'angle d'attaque de la surface.

Dans le domaine des rayons X, l'indice de réfraction des matériaux est inférieur à l'indice du vide égal à 1. Il est donné par la relation suivante :

$$n = 1 - \delta \quad \text{Eq. 19}$$

est très petit, de l'ordre de quelques 10^{-6} . Ce terme correctif est proportionnel à la densité du matériau et au carré de la longueur d'onde, sa valeur approchée est donnée par :

$$\delta = 1,3 \times 10^{-4} \rho \lambda^2 \quad \text{Eq. 20}$$

où est exprimée en nm et est la masse volumique en g/cm^3 .

Le domaine d'étude du balayage angulaire est limité dans sa partie inférieure par l'angle critique θ_c de la réflexion totale qui est fonction de l'indice de réfraction de l'échantillon. Pour les rayons X, lors de la réflexion sur un matériau, θ_c est petit, ce qui correspond à des incidences dites rasantes. On peut donner une formulation approchée de l'angle critique sous la forme $\theta_c = \sqrt{2\delta}$ et, en remplaçant par la valeur indiquée précédente, on obtient une relation ne contenant que la densité électronique :

$$\theta_c = 1,6 \times 10^{-4} \sqrt{\rho \lambda^2} \quad \text{Eq. 21}$$

A une longueur d'onde donnée, pour $\theta > \theta_c$, l'intensité réfléchie dépend donc du profil de densité de l'interface et décroît rapidement tout en oscillant. Ces oscillations, appelées franges de Kiessig, résultent du phénomène d'interférence entre les ondes réfléchies par les différents dioptrés (air-couche et couche-substrat). Leurs positions angulaires sont fonction de l'épaisseur de la couche.

Le contraste des franges dépend de l'intensité relative des deux ondes, c'est-à-dire de l'indice respectif des deux matériaux et donc de leur absorption relative. La période des oscillations dépend de la différence de chemin optique entre les deux ondes, ce qui permet de déduire l'épaisseur de la couche.

B. Mesures d'épaisseur et de densité

A partir d'une courbe de réflectivité expérimentale, on peut déduire l'épaisseur du matériau déposé sur le substrat, en modélisant la couche et ses interfaces afin de calculer une courbe théorique qui sera comparée à la courbe expérimentale. La réflectivité de chaque interface est successivement calculée,

un calcul itératif prenant en compte la réfraction, et l'absorption des couches au retour de l'onde réfléchie permet ensuite de déduire la réflectivité de l'ensemble des interfaces.

Dans un système multicouche, chaque interface réfléchit partiellement l'onde incidente. L'interférence entre ces réflexions apparaît sous forme d'un système de franges observable lors des mesures de réflectivité (fig.11).

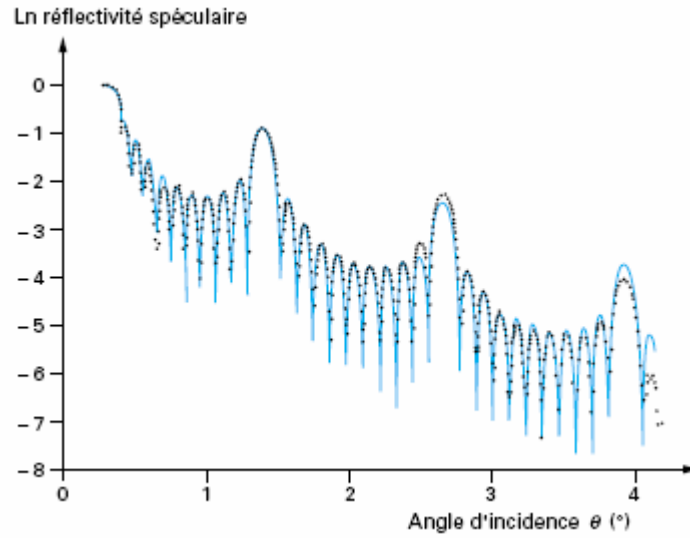


Fig. 11: Courbe de réflectivité spéculaire à 0,154 nm, en fonction de l'angle d'attaque, pour un empilement de 23 couches alternées de tungstène et de carbone [Dhe].

La figure 11 est un exemple de courbes de réflectivité expérimentale et théorique correspondant à un empilement de 23 couches de tungstène alternées avec des couches de carbone. Aux plus petits angles, on observe une zone de réflexion totale. Pour ce domaine angulaire, l'onde évanescente ne pénètre que sur une épaisseur de quelques nanomètres. Ensuite apparaissent des pics principaux séparés par des franges secondaires. Les pics principaux correspondent aux ordres de Bragg successifs ($N = 1, 2, 3$) et les maximums secondaires sont au nombre de $n-2$, n étant le nombre de périodes de l'empilement. La courbe continue est la réflectivité calculée à partir d'un modèle d'empilement de période 3,4 nm.

L'épaisseur e est donnée par une expression simple :

$$e = \frac{\lambda}{2\Delta\theta} \quad \text{Eq. 22}$$

où $\Delta\theta$ est la période d'interférence.

Cette expression est applicable pour des valeurs d'angle $\theta > 4^\circ$. La courbe de réflectivité est donnée en fonction de q , dans le cadre de l'approximation de Born, valable pour des valeurs d'angle $\theta > 3^\circ$ par :

$$R(q) = R_F(q) \left| \frac{1}{\rho_s} \frac{d(\rho(z))}{dz} e^{iqz} dz \right|^2 \quad \text{Eq. 23}$$

où $\frac{d(\rho(z))}{dz}$ est le gradient de densité électronique, ρ_s et $R_F(q)$ sont la densité électronique et la réflectivité de Fresnel du substrat.

Et q est donné par :

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad \text{Eq. 24}$$

C. Dispositif expérimental

Les mesures de réflectométrie des rayons X ont été réalisées sur la plateforme de caractérisation MINATEC. La source de rayons est un générateur à anode tournante en cuivre. Un monochromateur permet de sélectionner les raies d'émission Cu K du rayonnement.

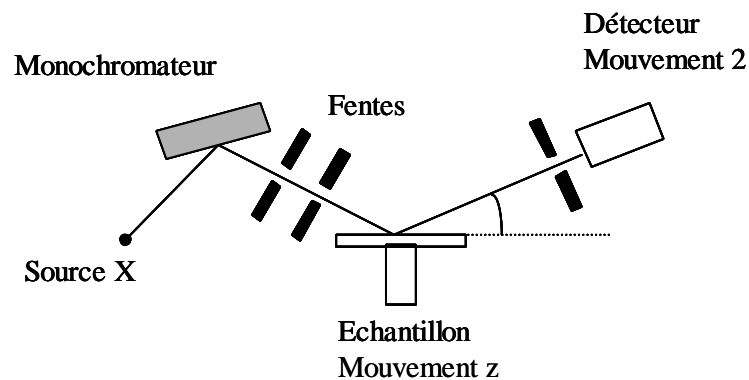


Fig. 12: Schéma d'un réflectomètre.

Le faisceau est collimaté par un système de fentes fines, qui lui confèrent une faible divergence angulaire. Le détecteur est un compteur à scintillation placé après l'échantillon.

Référence

[Dhe] P.Dhez, Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X, Techniques de l'Ingénieur, P 1085

Annexe 8 : Mesure TOF-SIMS

A. Principe

La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique de l'extrême surface. Elle est basée sur la détection des particules chargées (ions secondaires) produites sous l'effet d'un bombardement d'ions incidents (ions primaires) (fig.13). L'impact d'un ion ou d'une molécule possédant une énergie de quelques keV produit l'émission de rayonnement et de particules de différentes natures : des photons, des électrons secondaires, des particules neutres (atomes et molécules), des ions secondaires positifs et négatifs. La nature des ions secondaires émis est intimement liée à la nature de la surface de l'échantillon.

L'énergie des ions primaires à l'origine des émissions secondaires est comprise entre 0.1 keV et 50 keV. Les ions primaires incidents provoquent une cascade de collisions sur une profondeur de plusieurs dizaines d'angström. Ce phénomène très court (de l'ordre de 10^{-11} s à 10^{-12} s) produit l'énergie nécessaire à la désorption des particules secondaires se trouvant dans la première couche atomique ou moléculaire de la surface.

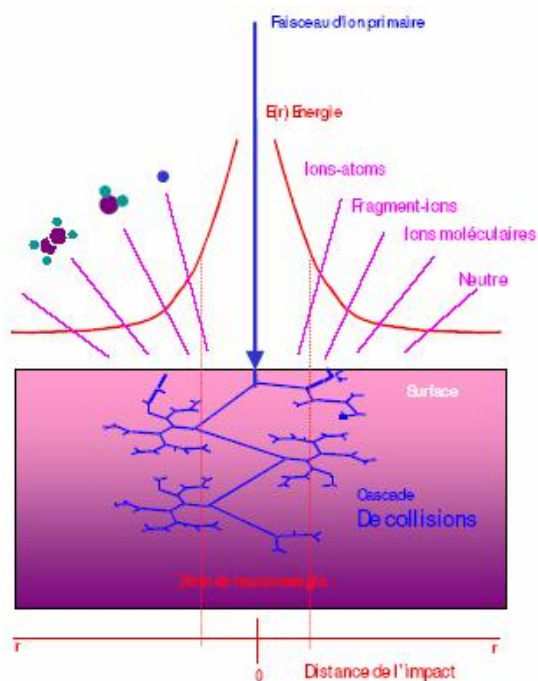


Fig. 13: Schéma de principe des mesures SIMS.

Le profil en profondeur est obtenu par l'alternance de phases d'abrasion et de phases d'analyse, permettant de déterminer l'évolution en profondeur des éléments constituant la surface (fig.14).

B. Appareillage

L'analyseur extrait les ions secondaires créés par le bombardement des ions primaires. Ces ions émis sont focalisés et envoyés dans le tube d'analyse avec une même énergie cinétique.

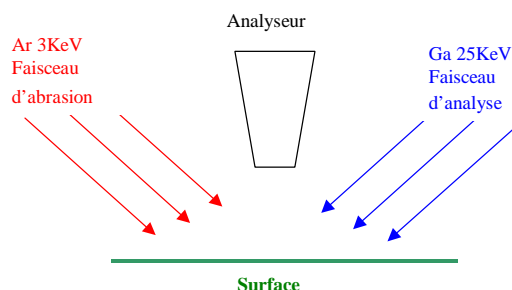
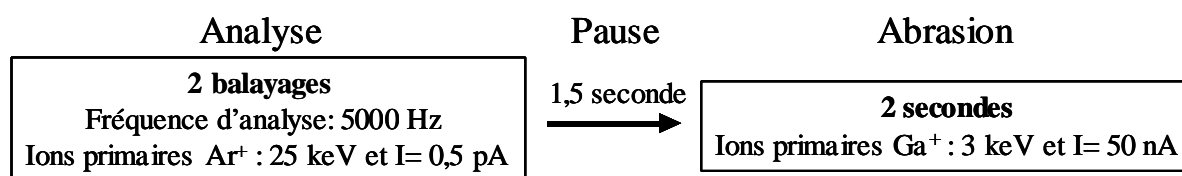


Fig. 14: Géométrie de l'appareillage lors des profils.

Le temps de parcours des particules pulvérisées dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de la masse de cette particule. C'est le principe physique de l'analyseur à temps de vol (TOF).

C. Dispositif expérimental

Les mesures TOF-SIMS ont été effectuées chez Biophy Research sur un ToF SIMS IV. Le profil a été réalisé en observant les ions négatifs. L'aire abrasée est de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, l'abrasion a été faite par des ions primaires Ar^+ et l'analyse a été réalisée sur une zone de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ en utilisant des ions primaires Ga^+ . La neutralisation de la surface est faite par un flux pulsé d'électrons à faible énergie ($< 20 \text{ eV}$). Les profils sont obtenus en alternant analyse et abrasion. La séquence effectuée sur nos échantillons est la suivante :



La vitesse d'abrasion (SR) est déduite de la profondeur du cratère (mesure réalisée à l'aide d'un profilomètre) en faisant l'hypothèse que celle-ci est constante durant tout le profil. Elle est de $1,34 \text{ nm/s}$.

Annexe 9 : Récapitulatif des valeurs WVTR et OTR reportées dans la bibliographie

Il s'agit d'un tableau récapitulatif des valeurs de perméabilité observées dans la littérature pour des couches minces déposées par PECVD, en tant que couche barrière.

Référence ¹¹	Matériau	Technique	OTR (cm ³ /m ² /j)	WVTR (g/m ² /j)
SiO_x				
DaS98	SiO _x	PECVD HMDSO/O ₂	0.5	0.3
DaSi99	SiO _x	PECVD HMDSO/O ₂	0.4	
Yan01	SiO _x	E BEAM	0.75	
Iwa03	SiO _x	Pulvérisation réactive	1.1	
Wuu05	SiO _x /PES/SiO _x	PECVD SiH ₄ /Ar/N ₂ O		0.1
Cre01	SiO _x	PECVD HMDSO/O ₂	0.6	
Roc05	SiO _x	PECVD HMDSO/O ₂		0.9
SiN_x				
WuuL04	SiN _x	PECVD 150°C SiH ₄ /NH ₃	0.01	0.01
Hua03	SiN _x	PECVD SiH ₄ /NH ₃ /N ₂		5
Hey06	SiN _x	Cat-CVD SiH ₄ /NH ₃ /H ₂		0.01 (Ca test) 0.1 (MOCON)
a:CH				
Yos03	a-C:H	Source plasma à implantation d'ion pulsé C ₂ H ₂	0.4	
Yam04	DLC	RF-CVD CH ₄ /H ₂	4.5	
Mos98	C:H	Pulvérisation magnétron	1.1	
Kod06	a-C:H	Plasma à la PA C ₂ H ₂	1	
SiC:H				
Jia99	a-SiC:H	PECVD SiH ₄ /CH ₄ /He		0.25
Abb04	Si-a:C:H	PECVD TMS/C ₂ H ₂		0.03
SiCN				
Kal02	SiC _x N _y	PECVD SiH ₄ /CH ₄ /N ₂ /He ou NH ₃		1.46
Divers				

¹¹ Les références sont répertoriées en fin de chapitre 1.

Erl01	AlO_xN_y	Pulvérisation magnétron	1	0.2
Hen99	AlO_x et Al	Pulvérisation magnétron		0.17
Multicouches				
Wal96	$\text{TiO}_x\text{CH}/\text{SiO}_x\text{CH}$	PICVD	0.3	0.23
Jeo05	SiO_x/PPX	PECVD TEOS/ O_2/N_2		0.3
Yan 05	$\text{SiONH}/\text{SiOCH}$ (Pas souple)	PECVD $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{O}_2$ HMDSO/Ar		$1.7 \cdot 10^{-5}$
Den05	SiO_x/SiOC	PECVD HMDSO/ O_2 HMDSO	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Lee06	$\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{PPX}$	PECVD HMDS/ $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$		$5 \cdot 10^{-3}$
Chi05	SiN_x/PPX	PECVD 120°C SiH_4/NH_3	0.01	0.01
Oga06	$\text{SiN}_x/\text{SiO}_x\text{N}_y$	Cat-CVD 80°C $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$ ($/\text{O}_2$)		0.018

Tableau 5.1 : Récapitulatif des valeurs OTR et WVTR observées pour des matériaux étudiés en tant que matériau d'encapsulation.

Encapsulation de dispositifs sensibles à l'atmosphère par des couches minces élaborés par PECVD

Les cellules solaires photovoltaïques organiques et les micro-accumulateurs au lithium sont constitués d'éléments sensibles à l'atmosphère. Afin de leur assurer une durée de vie raisonnable à l'air, il faut les protéger avec des matériaux barrières, ayant des perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène très faibles. La solution envisagée pour obtenir de tels matériaux a été le développement de couches minces, tels que l'oxyde et le nitrure de silicium, déposées par PECVD.

Dans une première partie, deux méthodes de caractérisation des propriétés barrières ont été mises en place spécialement pour la caractérisation de faibles taux de perméation : le « test lithium » et la mesure de perméation à partir d'un perméamètre à haute sensibilité.

Dans une seconde partie, une étude des matériaux en monocouche et en multicouche a été effectuée. Un système performant a été obtenu par l'empilement multicouche d'un même matériau SiO_x , où un traitement plasma après chacune des couches permet de créer des interfaces. L'étude de ce post-traitement a permis la compréhension des phénomènes d'interfaces et l'influence de ceux-ci sur la perméation. Cette étude a également permis de proposer un modèle de diffusion des molécules de gaz à travers un empilement multicouche.

Mots-clé : Encapsulation, Multicouche, Interface, Perméation, Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), Oxyde de silicium (SiO_x)

Encapsulation of sensitive devices to atmosphere by thin films deposited by PECVD

Organic photovoltaic solar cells and lithium microbatteries are easily degraded in atmosphere. Indeed, these devices require encapsulation with a barrier material, which exhibits extremely low permeation rates for water vapour and oxygen. To obtain such a high barrier, we chose to direct our studies on layers deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD), and more particularly on amorphous materials like silicon oxide (SiO_x) and silicon nitride (SiN_x).

In a first part, two new methods of barrier properties measurements were set up specially to characterize low transmission rates : the "lithium test" and a high sensitive permeameter.

In a second part, studies of monolayer and multilayer systems were performed. A high-performance system is obtained with a multilayer based on a same material SiO_x , where two consecutive layers are separated by a plasma treatment. This post-treatment allows creating interfaces. The study on the effect of the treatment allows understanding interfaces phenomena in a multilayer system and their influence on permeation. By these results, a model of gas molecules diffusion through a multilayer was proposed.

Keywords : Encapsulation, Multilayer, Permeation, Plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD, Silicon oxide (SiO_x)).